

特開平6-33274

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.C1. <sup>5</sup>	識別記号	8414-4K	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 11/08				
C 0 9 K 15/00				

審査請求 有 請求項の数 57

(全29頁)

(21)出願番号	特願平4-197673	(71)出願人	591048874 ファースト、プランズ、コーポレーション F I R S T B R A N D S C O R P O R A T I O N アメリカ合衆国コネチカット州、ダンベリー、ウースター、ハイツ、ロード、83
(22)出願日	平成4年(1992)7月1日	(72)発明者	ピーター、エム、ウォイチエシエス アメリカ合衆国コネチカット州、ウッドベリー、ウェストウッド、ロード、37
		(74)代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】循環不凍液／冷却剤の再腐食防止方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】内燃機関の冷却機構から循環された使用済み不凍液／冷却剤の再腐食防止化方法及び再腐食防止化剤パッケージを提供する。

【構成】一種以上の腐食防止剤を冷却機構中の一種以上の金属の腐食防止に有効な量で加えて、予め選択された有効腐食防止量で、再腐食防止化剤パッケージの化学組成を、前記循環された不凍液／冷却剤の化学組成に相関させることからなり、それによって、再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤が形成される再腐食防止方法。並びに、塩基安定化させたケイ酸塩を含み、pHが1.2を超える第一添加剤、およびpHが1.2未満で、内燃機関の冷却機構中の一種以上の金属の腐食防止に有効な量の一種以上の腐食防止剤または緩衝剤を含む第二添加剤からなり、それによって再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤が形成される再腐食防止化剤パッケージ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】冷却機構内におけるその使用に関連し、循環方法の結果である化学組成を有する循環された不凍液／冷却剤の再腐食防止化方法であって、前記方法が、少なくとも一種の腐食防止剤を冷却機構中の少なくとも一種の金属の腐食防止に有効な量で加えることにより、予め選択された有効腐食防止量で、再腐食防止化剤パッケージの化学組成を、前記循環された不凍液／冷却剤の化学組成に相関させることからなり、それによって、前記予め選択された腐食防止化により再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤が形成されることを特徴とする再腐食防止方法。

【請求項 2】前記再腐食防止化剤パッケージ中の選択された腐食防止剤の濃度を、前記循環された不凍液／冷却剤中のその様な腐食防止剤の残留濃度に相関させて、ASTM試験方法D 1384-87またはASTM試験方法D 4340-89の必要条件に適合する再腐食防止化された不凍液／冷却剤を得ることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】前記循環された不凍液／冷却剤が、有効腐食防止量未満の、前記循環された不凍液／冷却剤中の残留濃度で加えるべき少なくとも一種の腐食防止剤を前記再腐食防止化剤パッケージ中に、含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】前記腐食防止剤の濃度を前記循環された不凍液／冷却剤中の濃度に対して調節することにより、再腐食防止化剤パッケージ中の腐食防止剤の有効濃度を、循環された不凍液／冷却剤中の成分の濃度に相関させ、前記再腐食防止化剤パッケージを第一添加剤および第二添加剤として用意し、前記第一添加剤が約1.2を超えるpHで有効量の塩基安定化させたケイ酸塩を含み、第二添加剤が有効量の少なくとも一種の腐食防止剤または緩衝剤を含み、前記循環された不凍液／冷却剤に、前記第一添加剤を加えてから、前記第二添加剤を加えることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】ホウ酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、シリコーン、重量%のエチレングリコール、重量%の水、アゾールおよびモリブデン酸塩からなるグループから選択された少なくとも一種の成分の濃度を相関させることにより、前記循環された不凍液／冷却剤、再腐食防止化剤パッケージおよび再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤を相関させ、前記再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤に予め選択された腐食防止効果を与えることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤のpHが約8.5～約11.5であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤のpHが約9.0～約10.5であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】再腐食防止化された不凍液／冷却剤が予め選択された保存アルカリ度を有することを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項 9】第二の添加剤のpHが1.2未満であることを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項 10】前記循環方法が、約5重量%～約9.5重量%の多価アルコールを含み、少なくとも一種の重金属を含む水性組成物の処理を含み、前記方法が、(i)有効量のpH調節剤を加えることにより、前記水性組成物のpHを約4.0～約7.5に調節し、pH調節した組成物を形成し、そこに前記重金属のための有効量の沈殿剤を加える工程、

を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 11】前記循環方法が、追加の下記の工程、(i) pH調節した組成物に、少なくとも一種の重金属を含む沈殿物を形成するのに有効な量の凝固剤および有効な量の凝集剤を加える工程、および(iii)pH調節した組成物を第一の濾過手段を通過させて、重金属含有沈殿物を前記pH調節した組成物から除去する工程の少なくとも一つの工程を含むことを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項 12】前記循環方法が、追加の下記の工程、(iv)前記工程(iii)のpH調節した組成物を第二の濾過手段を通過させ、約40ミクロンより大きな物質を物理的に分離する工程、(v)前記工程(iv)から得たpH調節組成物を有機分離手段に通し、前記pH調節組成物から前記多価アルコール以外の有機化合物を除去する工程、(vi)前記pH調節組成物を第三の濾過手段に通し、約0.2ミクロンより大きな物質を物理的に分離する工程および、(vi)前記工程(vi)のpH調節組成物をイオン交換体に通し、前記pH調節組成物中に存在する少なくとも一つの溶解した重金属を除去する工程の少なくとも一つの工程を含むことを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項 13】前記循環方法が、追加の下記の工程、(viii)前記工程(vii)のpH調節組成物を水除去手段に通し、前記pH調節組成物から約1.0重量%～約1.00重量%の前記水を除去する工程、および(ix)前記工程(i)の前記最終pH調節組成物から前記沈殿物の一部をすくい取る工程の少なくとも一つの工程を含むことを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項 14】前記水性組成物が、自動車の内燃機関の冷却機構から採取した、重金属を含む、多価アルコール含有不凍液／冷却剤であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 15】前記多価アルコールがエチレングリコールであることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項 16】前記エチレングリコールが3.0～7.0体積%の量で存在することを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項 17】前記冷却機構が自動車の冷却機構であ

り、前記重金属が、鉛、モリブデン、鉄、カリウム、マグネシウム、亜鉛、銅およびアルミニウムからなるグループから選択された少なくとも一種の重金属であることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項18】前記多価アルコールが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、ブテングリコール、プロピレングリコールのモノ酢酸エステル、グリセロールのモノエチルエーテル、グリセロールのジメチルエーテル、アルコキシアルカノールおよびそれらの混合物からなるグループから選択されるが、好ましいアルコールが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、およびそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項19】前記多価アルコールが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項18に記載の方法。

【請求項20】前記工程(i)におけるpHが約4.5～約7.0に調節されることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項21】pH調節剤が、有機酸、無機酸、酸性有機塩、酸性無機塩およびそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項22】pH調節剤が、硝酸、リン酸、硫酸、塩酸、カルボン酸およびそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項21に記載の方法。

【請求項23】前記pH調節剤が硝酸であることを特徴とする、請求項22に記載の方法。

【請求項24】前記沈殿剤が、塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項25】凝集剤が、陽イオン系凝集剤からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項26】凝固剤が、陽イオン系凝固剤からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項27】前記凝固剤の有効量が約75ppm～約300ppmであり、前記凝集剤の有効量が約25ppm～約300ppmであることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項28】前記水性組成物が、内燃機関の冷却機構から得られ、5体積%～95体積%のエチレングリコールを含み、約150ppmまでの鉛を含み、前記pH調節剤

が硝酸であり、前記沈殿剤がA1( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oであり、前記凝固剤が約75ppm～約300ppmの有効量で存在し、前記凝集剤が約25ppm～約300ppmの有効量で存在することを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項29】処理した、pH調節した組成物が、未処理のpH調節した組成物と比較して、溶解度のより低い鉛を含むことを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項30】前記第一濾過手段が約100ミクロンより大きい物質を効果的に分離することを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項31】(a)前記第一濾過手段が100ミクロンより大きい物質を分離し、(b)前記第二濾過手段が40ミクロンより大きい物質を分離し、(c)前記有機分離手段が活性炭フィルターであり、(d)前記第三濾過手段が5ミクロンより大きい物質を分離し、(e)前記イオン交換手段が、少なくとも一種の重金属を除去する陽イオン交換手段である。

ことを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項32】前記方法が、約18.5～約45.5℃の有効温度で、かつ有効圧力で実施されることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項33】循環方法が、内燃機関の冷却機構から得た、約5重量%～約95重量%の、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびプロピレングリコールからなるグループから選択された多価アルコールを含み、鉛、モリブデン、カリウム、鉄、亜鉛、銅およびアルミニウムからなるグループから選択された少なくとも一つの溶解した重金属を含む水性の廃不凍液/冷却剤組成物の処理を含み、前記方法が、(i)有効量のpH調節剤を加えることにより、前記水性組成物のpHを約4.0～約7.5に調節し、pH調節した組成物を形成し、有効温度および有効圧力で、前記重金属の沈殿物を形成するのに有効な量の沈殿剤を加える工程、(ii)前記pH調節した組成物に、重金属を含む沈殿物を形成するのに有効な量の少なくとも一つの凝固剤および凝集剤を加える工程、(iii)前記工程(ii)のpH調節した組成物および前記重金属含有沈殿物を第一の濾過手段を通過させて、約100ミクロンより大きい前記重金属含有沈殿物を除去する工程、(iv)前記工程(iii)のpH調節した組成物を第二の濾過手段を通過させ、約40ミクロンより大きな物質を物理的に分離する工程、(v)前記工程(iv)から得たpH調節組成物を有機分離手段に通し、前記pH調節組成物の前記多価アルコールから有機化合物を除去する工程、(vi)前記pH調節組成物を第三の濾過手段に通し、約5ミクロンより大きな物質を物理的に分離する工程、および(vii)前記工程(vi)のpH調節組成物を陽イオン交換手段に通し、前記工程(vi)から得たpH調節組成物中に存在する少なくとも一種の溶解した重金属を除去する工程からなることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項34】前記方法が、追加の、(viii)前記工程(vii)のpH調節組成物を水除去手段に通し、前記pH調節組成物から約10重量%～約100重量%の前記水を除去する工程を含むことを特徴とする、請求項26に記載の方法。

【請求項35】前記重金属が鉛であり、前記廃不凍液/冷却剤が内燃機関の冷却機構から採取されていることを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項36】前記多価アルコールが、エチレングリコールおよびジエチレングリコールの混合物からなることを特徴とする、請求項33に記載の方法。 10

【請求項37】前記エチレングリコールが30～70体積%の量で存在することを特徴とする、請求項36に記載の方法。

【請求項38】前記冷却機構が自動車の冷却機構であり、前記重金属が、鉛、モリブデン、カリウム、鉄、亜鉛、マグネシウム、銅およびアルミニウムからなるグループから選択された少なくとも一種の重金属であることを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項39】前記多価アルコールがプロピレングリコールであることを特徴とする、請求項33に記載の方法。 20

【請求項40】前記工程(i)におけるpHが約4.5～約7.0であることを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項41】pH調節剤が、有機酸、無機酸、酸性有機塩、酸性無機塩およびそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項42】pH調節剤が、硝酸、リン酸、硫酸、塩酸、カルボン酸およびそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項41に記載の方法。 30

【請求項43】前記pH調節剤が硝酸であることを特徴とする、請求項42に記載の方法。

【請求項44】前記沈殿剤が、塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸アルミニウムおよびそれらの混合物からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項45】凝集剤が、陽イオン系凝集剤からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項33に記載の方法。 40

【請求項46】凝固剤が、陽イオン系凝固剤からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項47】凝集剤がカルゴン7736であり、凝固剤がカルゴン2466であることを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項48】前記凝固剤の有効量が約75ppm～約300ppmであり、前記凝集剤の有効量が約25ppm～約50

100ppmであることを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項49】前記廃不凍液/冷却剤組成物が、5体積%～95体積%のエチレングリコールを含み、約250ppmまでの鉛を含み、前記pH調節剤が硝酸であり、前記沈殿剤がA1( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oであり、前記凝固剤が約75ppm～約300ppmの有効量で存在し、前記凝集剤が約25ppm～約300ppmの有効量で存在することを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項50】処理した廃不凍液/冷却剤組成物が、未処理の不凍液/冷却剤組成物と比較して、溶解度のより低い鉛を含むことを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項51】循環された不凍液/冷却剤に添加するための2成分再腐食防止化剤パッケージであって、有効量の塩基安定化させたケイ酸塩を含み、pHが1.2を超える第一添加剤、およびpHが1.2未満で、内燃機関の冷却機構中の少なくとも一種の金属の腐食防止に有効な量の少なくとも一種の腐食防止剤または緩衝剤を含む第二添加剤からなり、それによって予め選択された腐食防止特性を有する再腐食防止化された、循環された不凍液/冷却剤が形成されることを特徴とする、再腐食防止化剤パッケージ。

【請求項52】予め選択された腐食防止効果を得るために、前記第一添加剤および前記第二添加剤の成分の濃度が、循環された不凍液/冷却剤の化学成分の残留濃度に相関されていることを特徴とする、請求項51に記載の再腐食防止化剤パッケージ。

【請求項53】前記再腐食防止化された、循環された不凍液/冷却剤中の少なくとも一種の腐食防止剤の有効腐食防止量が、前記循環された不凍液/冷却剤中のそれよりも大きいことを特徴とする、請求項52に記載の再腐食防止化剤パッケージ。

【請求項54】冷却機構内で使用した結果である化学成分を含む循環された不凍液/冷却剤を再腐食防止化するための請求項1に記載する再腐食防止化剤パッケージであって、前記再腐食防止化剤パッケージが、前記循環された不凍液/冷却剤の化学成分の濃度に関して、前記循環された不凍液/冷却剤中の化学成分の濃度に相関され、前記再腐食防止化剤パッケージを第一添加剤および第二添加剤として用意し、前記第一添加剤が有効量の塩基安定化させたケイ酸塩を含み、1.2を超えるpHを有し、前記第二添加剤が有効量の少なくとも一種の腐食防止剤または緩衝剤を含み、それによって有効腐食防止量の少なくとも一種の腐食防止剤を有し、約9.0～10.5のpHを有する、再腐食防止化された、循環された不凍液/冷却剤が形成されることを特徴とする、再腐食防止化剤パッケージ。

【請求項55】第二添加剤のpHが1.2未満であることを特徴とする、請求項54に記載の再腐食防止化剤パッケ

ージ。

【請求項56】前記塩基安定化させたケイ酸塩が、再腐食防止化、循環された不凍液／冷却剤中で安定化されたシリコーンであることを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項57】前記塩基安定化させたケイ酸塩が、再腐食防止化、循環された不凍液／冷却剤中で安定化されたシリコーンであることを特徴とする、請求項51に記載の再腐食防止化剤パッケージ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内燃機関の冷却機構から循環される、使用済み不凍液／冷却剤の、腐食防止剤を有効な腐食防止量で加える、再腐食防止化に関する。再腐食防止化された、循環不凍液／冷却剤は、「新しい」不凍液／冷却剤として冷却機構に再投入することができる。本発明は、内燃機関の冷却機構から循環される不凍液／冷却剤の処理に特に有効である。

【0002】

【従来の技術】エチレングリコール水溶液の精製および使用済み不凍液／冷却剤組成物用の腐食防止剤に関する先行技術を、以下に説明する。

【0003】米国特許第3,732,320号は、エチレングリコールの製造行程から得られるエチレングリコールの鉄含有量を下げるための精製方法を開示している。この方法では、酸サイクル中でエチレングリコールを陽イオン交換樹脂と接触させている。鉄の除去が特許権所有者の主目的であるが、この特許権所有者は、「微量で存在する鉄および他の金属性汚染物」を陽イオン交換処理により除去できると一般的に述べている。

【0004】米国特許第4,118,582号は、ポリエステルの製造から回収された未反応エチレングリコールから、溶解したアンチモン触媒を除去するための回収方法を記載している。この回収方法では、廃グリコールのpHを約2～7に調節し、アルカリ金属の水素化ホウ素塩と反応させて金属アンチモン沈殿物を形成し、酸素を絶って廃グリコール（ポリエステル製造からの未反応エチレングリコール）から金属アンチモン沈殿物を分離し、続いて廃グリコールからエチレングリコールを蒸留している。

【0005】米国特許第4,260,827号は、低分子量ポリヒドロキシル化合物の水溶液精製方法を開示している。この方法は、カルシウムおよび／または鉛を含む触媒の存在下で低分子量ポリヒドロキシル化合物を製造した後、それらの化合物を精製することを目的としている。この方法には、多くの処理および蒸留行程が関与している。低分子量ポリヒドロキシル化合物の水溶液を先ずメタノールおよび沈殿剤で処理して沈殿物を形成し、これを残留溶液から分離する。低分子量ポリヒドロキシル化合物のメタノール／沈殿剤溶液のpHを1～4に

10 調節し、メタノール処理溶液からのカルシウムおよび／または鉛化合物の沈殿を最大にすることができる。析出物（沈殿物）を濾過して分離し、残留溶液を陽イオン交換体で処理する。次いで残留溶液を蒸留し、低沸点留分を除去する。本質的に低分子量ポリヒドロキシル化合物を含む蒸留液を陰イオン交換体で処理する。

【0006】上記の方法は、製造された生成物を精製する、または精製して未反応原料を商業的製法の結果として存在する特殊な試薬から回収する必要がある製造方法を目的としている。その様な方法では、少量で、良く知られた汚染物を含む組成物の精製を扱っている。

【0007】自動車の冷却系から出る、エチレングリコール含有量の多い液体の精製は、処理により除去すべき汚染物に関して、著しく複雑な問題を提起する。例えば、廃不凍液／冷却剤の精製は、その不凍液／冷却剤がさらされていた過酷な環境のために、さらに、処理すべき廃不凍液／冷却剤中に一般的に存在する特殊な化学成分のために、著しく異なった処理方法である。廃不凍液／冷却剤の処理に伴う複雑さのために、廃不凍液／冷却剤溶液を処理するための試みがほとんどなされていないのも驚くには当たらない。

【0008】米国特許第4,791,890号は、自動車の冷却機構用の洗い流し方法（気泡を含む洗い流し液を使用）を開示しているが、そこでこの特許権所有者は濾過工程を含めている（302で）。この特許権所有者は、廃不凍液／冷却剤の他の処理は提供していない。米国特許第4,793,403号は、冷却液の処理に使用するための冷却剤系を開示している。液体冷却剤を濾過して冷却剤液体から汚染物を除去する。この特許権所有者は、段落3の11～28行で化学処理を説明しているが、あいまいな表現で、しかも元の不凍液／冷却剤中に前から存在している化学成分の添加、すなわち新しい添加剤の添加を説明しているに過ぎない。この特許権所有者は、フィルターを通して粒状および凝固した物質を除去し（28）、続いて化学薬品を加えて水性液体を処理する方法を開示している。この特許権所有者は特別な処理を開示してはおらず、単にその様な薬品には腐食防止剤、すなわち防錆化合物、pH調節薬品、および新しい凍結防止化合物（例えばグリコール）が含まれることに言及しているに過ぎない。さらに、段落3の38～48行で、フィルター41は、電荷を中和するための金属イオンを与えるために「金属粉末」を含むことができる。同様に、クリヤーフロ社は、ステンレス鋼スクリーンフィルター、5ミクロンまでの大きさの物質を除去するための予備フィルター、および分子状の不純物（約50オングストローム）を除去するための第三のフィルターを使用する、3段階濾過方式の不凍液再生機械（クリヤーフロAF250）の詳細を発表している。濾過された不凍液は添加剤パッケージと混合されて、自動車の冷却系に再投入するための不凍液を与える。廃不凍液／冷却

剤の精製を行なうための化学的な除去工程は記載されていない。

【0009】米国特許第4,946,595号は、使用済み冷却剤を物理的および化学的に処理し、好ましくない不純物、分解副生成物、溶解した金属汚染物、沈泥および他の好ましくない浮遊粒状物質を除去する方法を開示している。この方法では、金属成分を酸化して粒状金属酸化物の沈殿物を形成し、冷却剤を塩形成剤と接触させて有機酸と反応させ、冷却剤を濾過して粒状沈殿物を除去し、リン酸塩、ホスホン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩、アゾール、変性「アクリル酸塩」およびモリブデン酸塩からなるグループから選択された腐食防止剤を加え、pHを9.5～10.5に調節し、「それによって、除去前の元の冷却剤組成物の腐食能力と同等またはそれより優れた腐食能力を有する再生冷却剤組成物を提供する。」この方法は、再腐食防止化した、循環使用済み不凍液を提供する際の循環不凍液/冷却剤の特性（または他のファクター）を評価できていない。

【0010】先行技術に関する上記の説明から、先行技術は、使用済みエチレングリコール系熱交換流体、特に自動車冷却機構からの使用済み不凍液/冷却剤を精製するための有効な方法は開示していないことが分かる。特に、米国特許第4,793,403号における、およびクリヤーフロAF250アンチフリーズリサイクラーによる、重金属およびエチレングリコール以外の有機化合物などの汚染物に対する、廃不凍液/冷却剤の効果的な処理行程が欠けていることは注目に値する。さらに、その様な方法は、処理すべき廃不凍液/冷却剤がオイル成分を含む場合には、それらの使用に対して特に警告している。その様な使用制限のために、その様な方法の商業的な使用が著しく少なくなっている。

#### 【0011】循環不凍液/冷却剤の再腐食防止化

純粋エチレングリコールに添加するための腐食防止剤の有効量に関しては著しい数の先行技術が存在するが、処理した使用済み不凍液/冷却剤の再腐食防止化に関しては先行技術がほとんど存在しない。使用済み不凍液/冷却剤の処理方法に関する最近の特許の一つは、米国特許第4,946,595号である。この特許権所有者は、処理方法に加えて、リン酸塩、ホスホン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩、アゾール、変性アクリル酸塩およびモリブデン酸塩からなるグループから選択された好適な腐食防止剤、および最終溶液pHを約9.5～10.5に調節するための公知の緩衝剤の添加を開示している。この特許権所有者の目的は、物理的および化学的処理を行ない、腐食防止剤を加え、最終pHを約9.5～10.5に調節する前の、エンジン冷却機構内の冷却剤の腐食能力と同等、またはより優れた腐食能力を有する循環冷却剤組成物を提供することである。この特許権所有者は、公知の腐食防止剤の一般的な特徴を記

載している（段落5の51～63行）が、それらの相互関係について評価しておらず、腐食防止剤の使用と循環された、使用済み不凍液/冷却剤の化学組成との関係に関しては評価していない。この特許権所有者は、すべての処理成分（酸化剤、塩形成剤、腐食防止剤および緩衝剤）を一つの化学組成物として使用済み不凍液/冷却剤に添加できると記載している（段落5の51～54行）。この記載により、この特許権所有者は、循環された、使用済み不凍液/冷却剤の腐食再防止の複雑さを理解していないことが分かる。未処理の使用済み不凍液/冷却剤に添加するのに、単一の化学添加剤組成物を使用していることから、この特許権所有者は、単一の化学添加剤の成分に関して相互作用を理解しておらず、腐食防止剤の添加方法を決定する目的で、明らかに使用済み不凍液/冷却剤を未使用不凍液/冷却剤と同等であると考えていることが分かる。この特許権所有者は、使用済み不凍液/冷却剤（使用の結果、元の不凍液/冷却剤程良質ではないので交換される）と同等の腐食防止を求めているだけなので、この特許権所有者は、腐食防止剤による再腐食防止化を純粋エチレングリコールの腐食防止に使用する濃度でよいと考えている。さらに、この特許権所有者は実施例で、固定濃度の化学添加剤組成物の使用を説明しているが、そこでは添加量を最終不凍液/冷却剤のpHのみによって決定しており、腐食防止剤の濃度を調整していない。この様に、循環された、使用済み不凍液/冷却剤の過去を評価していないので、得られる再腐食防止化冷却剤の腐食防止特性は、単なる偶然の結果である。このことは、この特許権所有者が、最終的な再腐食防止化した、処理した冷却剤がエンジン冷却機構から取り出した使用済み不凍液/冷却剤と同じくらい良好であることだけを要求していること、およびその使用済み不凍液/冷却剤が冷却機構を腐食から保護するのに最早効果的ではないために冷却機構から取り出すことを考えると、極めて明らかである。

【0012】本発明は、内燃機関の冷却機構で使用した後循環された、使用済み不凍液/冷却剤に再び腐食防止効果を与えるための方法に関する。循環された使用済み不凍液/冷却剤の化学的および物理的特性は、内燃機関の冷却機構に再使用するための、再腐食防止化した、循環不凍液/冷却剤を得るために使用する場合、独特な問題を引き起こすことが分かっている。純粋エチレングリコールの代わりに循環された不凍液/冷却剤を使用すると、純粋エチレングリコールから不凍液/冷却剤を製造するにこれまで使用してきた組成物および製造工程では、効果的な腐食防止特性を備えた不凍液/冷却剤組成物は得られないことが分かった。

【0013】本発明は、不凍液/冷却剤の使用経歴と相関する「再腐食防止化パッケージ」を提供することにより、上記の問題を解決する。循環された、使用済み不凍液/冷却剤の特性を考慮せずに、その循環された不凍液

／冷却剤に腐食防止剤を無差別に加えることにより得られる再腐食防止化した、循環不凍液／冷却剤と比較して、特定の循環された不凍液／冷却剤の残留化学成分に、再腐食防止化した、循環不凍液／冷却剤の望ましい効果的な腐食防止特性を相関させることにより、最終的な再腐食防止化した、循環不凍液／冷却剤の効果的な腐食防止特性を改良することができる。特定の循環方法により循環された、使用済み不凍液／冷却剤中のケイ酸塩濃度、保存アルカリ度および腐食防止剤を、再腐食防止化剤パッケージ中の化学成分の濃度と相関させることにより、再腐食防止化された、循環された、使用済み不凍液／冷却剤を低い有効コストで得ることができる。この相関関係、および再腐食防止化剤パッケージおよび再腐食防止化され、循環された使用済み不凍液／冷却剤の特性を以下に詳細に説明する。

【0014】本発明は、循環された不凍液／冷却剤の「化学的指紋」（その循環された不凍液／冷却剤が得られた特定の循環方法に基づく）を、最終的な再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤の望ましい有効腐食防止特性に相関させなければならぬこと、および再腐食防止化剤パッケージの各成分の濃度はこの相関関係を反映することに初めて気が付いた。

【0015】本再腐食防止化方法は、循環された、多価アルコール含有不凍液／冷却剤を使用する。一実施形態では、自動車の内燃機関の熱交換機構から得られる、約5～約95重量%のエチレングリコールおよび少なくとも一つの金属、一般的に重金属、および／または除去すべきオイル成分を含む不凍液／冷却剤を使用する。この実施形態で効果的な、米国特許出願第07/564,262号に記載されている循環方法は、一般的に、

(i) 有効量のpH調節剤を加えることにより、該多価アルコール含有組成物のpHを約4.0～約7.5に調節し、pH調節した組成物を形成すること、および

(ii) そのpH調節した組成物中に存在する、少なくとも一つの金属、好ましくは少なくとも一つの重金属、および／またはオイル成分のための、有効量の沈殿剤を加えること、および

(iii) 好ましくは、前記工程(ii)のpH調節した組成物に、少なくとも一つの金属を含む沈殿物を形成するのに有効量の凝固剤および有効量の凝集剤を加えること、およ

(iv) pH調節した組成物を第一の濾過手段を通過させて、該金属含有沈殿物の大部分を除去すること、および所望により、該pH調節した組成物の表面析出物を物理的に除去することからなる。

【0016】上記の工程に加えて、米国特許出願第07/564,262号（1990年8月8日出願）の循環方法は、下記の工程の一つ以上をも含むことができる。

(v) 第一の濾過手段を通過したpH調節組成物を第二の濾過手段に通し、第一の濾過手段で濾別された粒子よりも

小さな粒子を物理的に分離する。

(vi) 第二の濾過手段を通過したpH調節組成物を有機分離手段に通し、そのpH調節組成物から（多価アルコール以外の）有機化合物を除去する。

(vii) 該pH調節組成物を第三の濾過手段に通し、該第二濾過手段で分離された粒子よりも小さな粒子を物理的に分離する。

(viii) 濾過後の該pH調節組成物を陰イオンおよび／または陽イオン交換体に通し、少なくとも一つの溶解した金属、好ましくは重金属を該pH調節組成物から除去する。

【0017】以下に説明する様に、本発明により再腐食防止化できる循環された不凍液／冷却剤を得るのに、使用済み不凍液／冷却剤のための他の循環方法も使用できる。

【0018】内燃機関の冷却機構から不凍液／冷却剤を循環させることが著しく重要になっている。特に、使用済み（「廃」と呼ばれることが多い）不凍液／冷却剤の処分に関連して、その様な水性エチレングリコール混合物の循環が非常に注目されている。使用済み不凍液／冷却剤を物理的ならびに化学的に処理してその不凍液／冷却剤中に存在する分解生成物および他の化学成分、例えば元の不凍液／冷却剤中の腐食防止剤を除去し、次いで循環された不凍液／冷却剤のための「再腐食防止化剤パッケージ」を加えることにより、使用済み不凍液／冷却剤を循環させ、それによって、純粋エチレングリコールから製造した不凍液／冷却剤と同じ能力を有する不凍液／冷却剤を形成するのが理想的である。「再腐食防止化剤パッケージ」は、冷却機構の一構成部分として存在する金属の腐食を防止するのに有効な化学成分を与え、冷却機構中の金属の腐食を防止するのに有効な、再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤を提供するものでなければならない。使用済み不凍液／冷却剤のための幾つかの循環方法が考えられている。使用済み不凍液／冷却剤のための代表的な循環方法は、例えば1990年8月8日に出願された審査中の「多価アルコールの水溶液の処理方法」と題する米国特許出願第07/564,262号、および米国特許第4,946,595号に記載されている。その様な循環方法から循環された不凍液／冷却剤は、内燃機関用の不凍液／冷却剤としての以前の使用、およびそれが得られた循環方法に直接関連した独特な化学的特性を有する水／エチレングリコール混合物を与える。循環された不凍液／冷却剤のこの独特な使用経歴およびその結果得られる特性は、循環された廃不凍液／冷却剤に効果的な腐食防止量の腐食防止剤を与えるために使用される「再腐食防止化剤パッケージ」を決定する上で、これまで考慮されていない。例えば、米国特許第4,946,595号は（段落5の初め、64行目以降で）、腐食防止剤は公知のどの様な腐食防止剤でもよいと述べている。さらに、実施例1および請求項に記載されている様に、この特許は、「再腐食防止化剤パ

「ケージ」の成分の相関関係をまったく無視して腐食防止剤を加えており、さらに、循環された使用済み不凍液／冷却剤の使用経歴およびその循環された使用済み不凍液／冷却剤中に存在する残留化学成分との関係における、化学成分の相対濃度の選択を考慮していない。

[0019]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述した先行技術の欠点を克服し、内燃機関の冷却機構で使用した後循環された使用済み不凍液／冷却剤を再腐食防止化するための方法に関する。循環された使用済み不凍液／冷却剤の化学特性は、内燃機関の冷却機構で再使用するための再腐食防止化された、循環された使用済み不凍液／冷却剤の製造に使用すると、独特な問題をもたらすことが分かった。純粋エチレングリコールの代わりに循環された不凍液／冷却剤を使用する場合、純粋エチレングリコールから不凍液／冷却剤を製造するのにこれまで使用されている腐食防止剤の濃度では、望ましい効果的な腐食防止特性を備えた不凍液／冷却剤組成物が得られない。さらに、循環された不凍液／冷却剤から不凍液／冷却剤を製造するコストは、本発明により、再腐食防止化剤パッケージを循環された不凍液／冷却剤の化学的指紋に相関させることにより、著しく低減させることができる。

【0020】本発明は、不凍液／冷却剤の使用経歴と相関関係にある「再腐食防止化剤パッケージ」を提供することにより、上記の問題を解決する。再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤の望ましい有効腐食防止特性を、特定の循環された不凍液／冷却剤の残留化学成分と相関させることにより、再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤の有効腐食防止特性は、不凍液／冷却剤の化学的特性を考慮せずに、循環された不凍液／冷却剤に腐食防止剤を無差別に加えて得た特性と比較して、改良することができる。本発明の方法により、循環された使用済み不凍液／冷却剤のケイ酸塩の濃度、保存アルカリ度および腐食防止剤の様な濃度バラメータおよび再腐食防止化剤パッケージ中の化学成分の濃度を相関させ、冷却機構で再使用するための効果的な腐食防止特性を有する再腐食防止化された不凍液／冷却剤を提供する。この相関関係およびその結果得られる、再腐食防止化剤パッケージおよび再腐食防止化された、循環された不凍液／冷却剤の化学的および物理的特性を以下に詳細に説明し、実施例で立証する。

[0 0 2 1]

【課題を解決するための手段】最初に、使用済み不凍液／冷却剤を循環のために内燃機関の冷却機構から取り出した時の、不凍液／冷却剤の独特な特性を理解することが重要である。さらに、不凍液／冷却剤の性質により、「循環された」不凍液／冷却剤を得るために使用される工程から特定の精製および処理工程は除外されるので、ここで使用する用語「循環された」は、一部、経済的な

使い易さにより定義されることを理解することも重要である。使用済み不凍液／冷却剤の処理に関連してここで使用する用語「循環された」には、一つ以上の化学的添加剤を使用済み不凍液／冷却剤に加え、その使用済み不凍液／冷却剤中の化学成分を除去または安定化する化学処理工程、特定の物質を除去するための物理的分離（例えば濾過または遠心力による分離）、水性多価アルコールから一つ以上の化学成分を除去するための吸着および吸収工程、陽イオンおよび／または陰イオン交換工程、その他の、使用済み不凍液／冷却剤の組成プロファイル（化学的指紋）の変化を引き起こす処理工程が含まれる。用語「循環された」は、使用済み不凍液／冷却剤から開始し、化学処理、脱水または蒸留により、非水性多価アルコール、例えば本質的に純粋な、使用済み不凍液／冷却剤に見られる化学成分を含まない未使用エチレンギリコールと本質的に同じ最終生成物が得られる様な工程は含まない。再腐食防止化剤パッケージに対する循環された不凍液／冷却剤の相関関係を理解するには、廃不凍液／冷却剤の以前の使用環境が重要なので、この使用環境について以下に考察する。

## 【0022】不凍液／冷却剤および冷却機構

用語「熱交換機構」は、ここではすべての熱交換機構を含み、自動車、トラック、オートバイ、飛行機、列車、トラクター、発電機、コンプレッサー、等に一般的に使用されている様な、内燃機関用の「冷却機構」を含む。自動車およびトラックにおける冷却機構は、内燃機関用のその様な熱交換機構の代表例である。自動車の熱交換機構およびその構造はこの分野では良く知られており、アルミニウムおよび鉛半田を始めとする幾つかの金属を含むが、これらの金属は時間と共に、物理的な摩耗および/または化学的な作用により冷却機構内の作動不凍液/冷却剤中に溶解することがある。用語「使用済み不凍液/冷却剤」とは、ここでは自動車の冷却機構を含む熱交換機構内である期間不凍液および/または冷却剤として作動した不凍液/冷却剤を意味する。

【0023】廃不凍液／冷却剤中に存在する金属成分に  
関連してここで使用される用語「金属」は、アルミニウム  
およびマグネシウムおよび鉛、鉄、亜鉛、マンガン、  
銅およびモリブデンの様な「重金属」などの金属を含  
む。アルミニウムは、先行技術で理解されている「重金  
属」ではないが、ここで使用する用語「重金属」は、廃  
不凍液／冷却剤中に存在する、本方法で除去すべき金属  
成分に関して、アルミニウムを含む。冷却機構の構造  
により、アルミニウム表面が作動している不凍液／冷却剤  
と接触する結果、廃不凍液／冷却剤がアルミニウムを含  
むのは一般的である。

【0024】熱交換機構に使用される不凍液／冷却剤は、一般に各種の化学成分およびアルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジェチレングリコール、プロピレングリコ

ール、ジブロビレングリコール、グリセロール、ブテングリコール、プロビレングリコールのモノ酢酸エステル、グリコールのモノエチルエーテル、グリセロールのジメチルエーテル、アルコキシアルカノールおよびそれらの混合物)の混合物であるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロビレングリコール、ジブロビレングリコール、およびそれらの混合物からなるグループから選択されたアルコールが好ましい。市販の不凍液/冷却剤は、一般的にエチレングリコール、水、およびそれを使用する特定の熱交換機構に腐食防止効果または他の利点を与える追加の化学成分からなる。さらに、市販の不凍液/冷却剤の製造に使用される等級のエチレングリコール中には、約10%位までのジエチレングリコールが存在できることは良く知られている。

【0025】内燃機関の冷却機構にはエチレングリコール/水混合物系の不凍液/冷却剤が広く使用されているので、本発明は、内燃機関の冷却機構のための熱交換流体としてこれまで使用されているエチレングリコール系不凍液/冷却剤と関連してこれまで使用されている広範囲の組成物を考慮している。代表的なエチレングリコール系不凍液/冷却剤は、自動車の冷却機構用腐食防止剤としてシリコーン/ケイ酸塩添加剤および/または各種カルボン酸を含む不凍液/冷却剤である。他の所望により使用する添加剤は、一般的に市販の不凍液/冷却剤に、その不凍液/冷却剤の重量に対して50重量%未満の少量で使用される。所望により不凍液/冷却剤に含まれる添加剤の代表例としては、例えば、オイルおよび本発明の疎水化剤、例えばモリブデン酸塩、モノおよび/またはジ脂肪族酸塩、例えばセバシン酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、ジイソプロピルアミンニトリル、ジシクロヘキシルアミンニトリル、ベンゾトリアゾール、亜鉛化合物、カルシウム化合物、リン酸塩、安息香酸塩、等、またはそれらの混合物と混合された、アルミニウムまたは他の金属のための公知の腐食防止剤がある。さらに、各種の金属のためのこれらの公知の防止剤の一つ以上は、「防止効果量」で、すなわち、これらの防止剤を含まない不凍液/冷却剤により与えられる腐食防止と比較して、腐食防止すべき金属(例えば銅、鋼、黄銅、アルミニウム、鉄、半田、等)の表面に対して適度の腐食防止効果を与えるのに十分な量で存在する。所望により市販の不凍液/冷却剤中に存在し得る他の添加剤には、温潤剤および界面活性剤、例えばイオン系および脂肪族アルコールのポリ(オキシアルキレン)付加物の様な非イオン系界面活性剤、良く知られたポリシロキサンおよびポリオキシアルキレンの様な消泡剤および/または潤滑剤、ジチオリン酸亜鉛およびチオカルバミン酸亜鉛の様な摩耗防止剤、潤滑剤、例えばシリコーンポンプ潤滑剤、および他の、不凍液/冷却剤の分野で公知の、不凍液/冷却剤の使用により達成すべき不凍液/冷却剤特性に悪影響を与える。

えない原料がある。

【0026】熱交換機構で使用した後、すなわち使用後に集めた時に(例えば自動車の冷却機構からの「廃」または「使用済み」不凍液/冷却剤)、本発明により処理できる多価アルコール系の代表的な不凍液/冷却剤組成物には、ここに参考として含める米国特許第4,664,833、4,287,077、4,725,405、4,704,220、4,684,474、4,685、4,755、4,687、590、4,701、277、4,561、990、4,578、205、4,584、111、4,587、028、4,588、513、4,592、853、4,629、807、4,647、392、4,657、689、4,759、864、4,851、145、4,810、406および4,345、712号に記載されている不凍液/冷却剤があるが、これらに限定するものではない。

【0027】上記の特許では、その様な冷却機構の金属表面を効果的に保護する化学成分の組合せを開示しているが、その様な組合せは一般的に「防止剤パッケージ」と呼ばれる。

【0028】内燃機関の熱交換機構から取り出した廃不凍液/冷却剤は、エチレングリコールまたは他の多価アルコールを含むのが特徴で、一般的に約5体積%~約95体積%、好ましくは約30体積%~約70体積%のエチレングリコールおよび/または他の多価アルコールを含む混合物である。不凍液/冷却剤中に存在するエチレングリコールおよび/または他の多価アルコールの実際の量は、幾つかのファクターにより異なる。例えば、内燃機関の冷却機構にある不凍液/冷却剤を「交換」する際、冷却機構を空にし、取り出した不凍液/冷却剤を容器に集める。次いで一般的に冷却機構を水および/または少量の洗浄剤を含む水で洗い流す。この本質的な水溶液は一般的に本来の廃不凍液/冷却剤と同じ保持容器中に流されるので、循環すべき液体混合物中のエチレングリコール濃度はさらに低下する。さらに、廃不凍液/冷却剤は一般的に、鉛、鉄、亜鉛、マンガン、銅、モリブデン、およびアルミニウムからなるグループから選択された少なくとも一つの重金属および内燃機関からの、または不凍液/冷却剤除去後の汚染により混入する各種の有機オイルを含むのが特徴である。

【0029】また、不凍液/冷却剤は、一般的に多価アルコール成分以外の、一つ以上の有機化合物を含む。その様な有機化合物は、本来の不凍液/冷却剤に機能添加剤を加えた結果、あるいは多価アルコール、例えばエチレングリコール、または元の不凍液/冷却剤中に含まれていた他の有機化合物の分解生成物として存在することがある。例えば、自動車の冷却機構内で不凍液/冷却剤が受ける作動条件下で、作動不凍液/冷却剤中に存在するエチレングリコールおよび他の有機化合物が熱分解により有機性の分解生成物を生じることは良く知られてい

る。エチレングリコールの代表的な有機性分解生成物には、ギ酸、グリコール酸および酢酸があるが、これらに限定するものではない。また、不凍液／冷却剤は腐食防止剤として無機化合物を含むことが知られており、その例としてはケイ酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、シリコーン化合物、リン酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩およびそれらの混合物、および水中に一般的に含まれる塩があるが、これらに限定するものではない。

**【0030】冷却機構から取り出される使用済み不凍液／冷却剤の概要**

一般的に、循環工程では、幾つかの冷却機構から取り出され、混合された大量の使用済み不凍液／冷却剤を処理\*

\*するので、循環すべき使用済み不凍液／冷却剤の化学組成を知ることが重要である。例えば、循環工程は、使用済み不凍液／冷却剤を単一の集積容器中に混合するので、平均20～30の冷却機構から取り出した使用済み不凍液／冷却剤を処理することになる。その結果、ほとんどの循環工程にとって、使用済み不凍液／冷却剤を混合するために、原料として使用する使用済み不凍液／冷却剤に類似性がある。

**【0031】商業的な不凍液／冷却剤交換施設から採取した使用済み不凍液／冷却剤（洗浄液、例えば水を含む）の分析結果を、表Aに示す。**

**【0032】**

表A

成分 <sup>①</sup>	低値 <sup>②</sup>	高値 <sup>②</sup>	平均値 <sup>①, ②</sup>
pH	8.5	10.0	9.3
重量%EG	12.1	40.0	28.8
重量%DEG	0.5	3.5	1.37
重量%PG	ND	2.02	0.96
TSS	64	1846	544
NO <sub>2</sub>	10	50	15
NO <sub>3</sub>	56	740	469
P	125	730	438
Cl	1	31	18.5
F	ND	9	5
硫酸塩	22	169	100
B	67	258	164.4
Cu	2.0	15.9	6.1
Fe	7.6	583	82.5
Al	1.8	71.3	13.7
Pb	1.5	136	25.6
Ca	1.5	34.1	9.13
K	234	1406	745
Mg	0.9	19.9	5.9
Mo	3.6	56.8	17.8
Na	676	2074	1420
Si	40.8	269.1	126.8
Sn	0.9	24.7	11.8
Zn	1.1	27.6	5.8
TTZ	130	370	242.7
酢酸塩	12	219	48.9
グリコール酸塩	121	858	503
ギ酸塩	2	241	129
安息香酸塩	10	2590	385
EDTA	40	64	46
オイル	ND	1.0	0.03

① 低、高および平均値（重量%で示す以外はppm）

は、米国の商業的不凍液／冷却剤事業所の収集タンクから採取した30個の55ガロン不凍液／冷却剤試料から

得た。

② 略号は下記の意味を有する。EG=エチレングリコール、DEG=ジエチレングリコール、PG=プロピレ

ングリコール、 $\text{NO}_2$  = 亜硝酸塩、 $\text{NO}_3$  = 硝酸塩、 $\text{Cl}$  = 塩化物、 $\text{F}$  = フッ化物、 $\text{P}$  = リン、 $\text{B}$  = ホウ素、 $\text{Cu}$  = 銅、 $\text{Fe}$  = 鉄、 $\text{Al}$  = アルミニウム、 $\text{Pb}$  = 鉛、 $\text{TiZ}$  = トリルトリアゾール、 $\text{EDTA}$  = エチレンジアミン四酢酸、オイル = 不溶性有機相としてのオイルの重量%、 $\text{TSS}$  = 総浮遊固体 (ppm、0.45ミクロンフィルターを使用した重量分析)、および $\text{ND} = 2 \text{ ppm}$  の検出限界未満。他の元素はそれらの化学記号による。

③ 濃度はppmで表す。成分はすべて可溶および不溶形の合計として表す。

### 【0033】廃不凍液／冷却剤の処理方法

I. 循環された不凍液／冷却剤を与えるための効果的な方法の一つは、ここに全文を参考として提示した、1990年8月8日出願の「多価アルコールの水溶液の処理方法」と題する米国特許出願第07/564,262号に記載されている。米国特許出願第07/564,262号の循環方法では、自動車の内燃機関の熱交換機構から、約5～約95重量%の多価アルコール、一般的に約30～70重量%のエチレングリコール、少なくとも一つの金属、および一般的にオイル成分を含む不凍液／冷却剤を採取する。この循環方法は、一般的に、(i) 有効量のpH調節剤を加えることにより、該多価アルコール含有組成物のpHを約4.0～約7.5に調節し、pH調節した組成物を形成すること、および(ii) そのpH調節した組成物中に存在する、少なくとも一つの重金属および／またはオイル成分のため、有効量の沈殿剤を加えること、からなる。

【0034】上記の工程に加えて、米国特許出願第07/564,262号の循環方法は、下記の工程の一つ以上をも含むことができる。

(iii) 好ましくは、工程(ii)のpH調節した組成物に、少なくとも一つの重金属を含む沈殿物を形成するのに有効量の凝固剤および有効量の凝集剤を加えること、(iv) pH調節した組成物を第一の濾過手段を通過させて、該重金属含有沈殿物の大部分を除去すること、(v) 第一の濾過手段の後、pH調節組成物を有機分離手段に通し、そのpH調節組成物から(多価アルコール以外の)有機化合物を除去すること、(vi) 第一の濾過手段を通過したpH調節組成物を第二の濾過手段に通し、第一の濾過手段で濾別された粒子よりも小さな粒子を物理的に分離すること、(vii) 該pH調節組成物を第三の濾過手段に通し、該第二濾過手段で分離された粒子よりも小さな粒子を物理的に分離すること、および(viii) 濾過後の該pH調節組成物をイオン交換体(陰イオンおよび／または陽イオン)に通し、少なくとも一つの溶解した重金属を該pH調節組成物から除去すること。沈殿剤を加える前に、有効量のpH調節剤を加えることにより、廃不凍液／冷却剤の有効pHを好ましくは約4.0～約7.5、より好ましくは約4.5～7.0に調節して重金属の沈殿を促進する。pHの調節により、廃不凍液／冷却剤中に存在する重金属の沈殿

を促進するが、同時にpHを十分高く調節して重金属化合物の酸による溶解を最小に抑える。pHを必要なpHに効果的に調節できるならどの様なpH調節剤でも使用できるが、pH調節剤として硝酸を、沈殿剤として硝酸アルミニウムと併用することにより、驚くべきことに、内燃機関の冷却機構から取り出した廃不凍液／冷却剤中に存在する、可溶性ならびに不溶性の鉛化合物を沈殿させ、オイル成分を除去できることができることが分かった。ここで、有機酸、酸性有機塩、無機酸および酸性無機塩を使用して不凍液／冷却剤のpHを効果的に調節することができる。代表的な酸としては、硝酸、リン酸、硫酸、塩酸、カルボン酸、およびそれらの混合物等がある。pH調節剤および／または沈殿剤として効果的な塩の代表例としては、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムおよび鉄の塩化物および硝酸塩、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムおよび鉄の硫酸塩、等がある。腐食性陰イオンおよび／またはpH調節の際に廃不凍液／冷却剤中に存在する重金属の沈殿を妨害することがある陰イオンの導入を防ぐためにpH調節剤として硝酸を使用することは有利であるが、酸性塩、好ましくは硝酸アルミニウム水和物、例えば $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ でpH調節および重金属沈殿を同時にを行うことも本発明の範囲内である。

【0035】沈殿剤を選択することにより、pH調節した不凍液／冷却剤中に重金属の沈殿物を形成することができる。凝固剤および／または凝集剤を使用する場合、沈殿剤は、固体沈殿物を実際に形成する必要はなく、廃不凍液／冷却剤中に存在する重金属および／またはオイルを、凝固剤および凝集剤の存在下で、沈殿し易くすればよい。凝固剤および／または凝集剤を使用せずに沈殿剤を使用する場合、沈殿物の形成および分離の速度は、効率的な商業的使用には遅すぎる場合があることが観察されているが、それにも拘わらず、本発明の長所は達成される。沈殿剤は、廃不凍液／冷却剤中に存在する重金属の必要量を沈殿させるのに効果的な量だけ添加される。上に述べた様に、廃不凍液／冷却剤中に最も一般的に見られる重金属は鉛(鉛半田の腐食から生じる $\text{Pb}$ )、鉄(水およびラジエーターの腐食から生じる $\text{Fe}$ )、亜鉛(金属腐食から、および不凍液／冷却剤中に使用される亜鉛塩から生じる $\text{Zn}$ )、銅(ラジエーターの腐食から)および(水ポンプ、ラジエーター、エンジンヘッドおよびエンジンブロック)の腐食により生じるアルミニウムである。廃不凍液／冷却剤に溶解している鉛および鉄の濃度は、それぞれ鉛が約100ppmまでのオーダーで、鉄が約25ppmまでのオーダーであることが観察されている。また、不溶の鉛成分は約150ppmまでの濃度で存在し、不溶の鉄成分は約600ppmまでの濃度で存在することも観察されている。一般的な鉛および鉄の総濃度は表Aに示してある。その様な濃度の $\text{Pb}$ および $\text{Fe}$ に対する沈殿剤の有効量は、一般的に約100ppm～約6000ppm(沈殿剤として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合)

$H_2O$ を使用した場合)、好ましくは約500ppm~約5000ppmである。使用する沈殿剤の有効量は、沈殿させるべき重金属の当量に関連し、重金属沈殿物を形成するのに効果的な、選択した沈殿剤の当量により異なる。

【0036】上記の様に、沈殿剤は、調節したpH値で、廃不凍液/冷却剤中に存在する少なくとも一つの重金属の本質的に不溶な化合物を形成するのに効果的な有機および/または無機化合物のグループから選択することができ、リン酸塩、塩酸塩、硫酸塩、シウ酸塩、等の重金属塩を含むことができる。「本質的に不溶」の用語は、約pH4.0~pH7.5で沈殿可能な一つ以上の物質を形成する重金属種を意味する。驚くべきことに、硝酸(pH調節剤として)で不凍液/冷却剤のpHを(約4.0~約7.5に)調節した後、鉛に対する沈殿剤として硝酸アルミニウム( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )を使用するのが鉛沈殿物の形成に特に有利であり、さらに凝固剤および/または凝集剤を使用して沈殿物を形成するのに最も有利であることが分かった。硝酸アルミニウムが効果的に鉛の沈殿物を形成する正確な機構は十分には理解されていないが、鉛との化学反応に関連している、および/または水酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウムまたは硝酸アルミニウムの添加により本来の場所に形成された他のアルミニウム化合物の表面に対する鉛化合物の吸着が関与しているのであろう。

【0037】凝固剤および凝縮剤の選択は、処理するアルコール系不凍液/冷却剤と相関関係にあり、沈殿物形成および機械的フィルターによる沈殿物の分離を効果的に行うために選択する。凝固剤は、カルゴン2466、シアナミド572C、等およびそれらの混合物等を始めとする、良く知られた市販の凝固剤のどれでもよい。凝集剤は、ブリマフロック<sup>R</sup> C-3、マグニフロック<sup>R</sup> 572C、カルゴン7736、シアナミド1820Aおよびそれらの混合物等を始めとする、良く知られた市販の凝集剤のどれでもよい。カルゴンPOL-E-Z<sup>R</sup> 2466は、カルゴンコーポレーションから販売されている高分子量、高電荷陽イオン系高分子電解質である。ブリマフロック<sup>R</sup> C-3は、水溶性ポリアミン(29~31%)として特徴付けられる陽イオン系高分子電解質であり、ローム アンド ハース社から市販されている。カルゴンPOL-E-Z<sup>R</sup> 7736は、カルゴンコーポレーションから販売されている高分子量、陰イオン系高分子電解質である。マグニフロック<sup>R</sup> 572C(凝集剤)は、アメリカン シアナミド社から入手できる非常に分子量が低い、液体陽イオン系凝集剤である。シアナミド1820Aは、アメリカン シアナミド社から入手できる陽イオン系凝集剤である。水系で固体を沈殿させるための凝固剤および凝集剤の選択は、ここに参考として含める「ザ ナルコ ウォーター ハンドブック」、第2版、(ISBN 0-07-045872-3)、1950

88、第2部、第8章、8.3~8.23頁の考察から明らかな様に良く知られている。

【0038】米国特許出願第07/564,262号の循環方法の一実施形態では、不凍液/冷却剤が、自動車またはトラックの内燃機関の冷却機構から取り出した廃不凍液/冷却剤であり、pH調節剤として硝酸によりそのpHを約4.5~約7.0に調節し、次いで沈殿剤として有効量の硝酸アルミニウムで処理し、続いて凝固剤、好ましくはカルゴン2466、および凝集剤、好ましくはカルゴン7736を加えている。凝固剤の有効量は一般的に約75ppm~約300ppm、好ましくは約150ppm~約225ppmである。凝集剤の有効量は一般的に約25ppm~約300ppm、好ましくは約50ppm~約100ppmである。不凍液/冷却剤をpH調節剤および沈殿剤で処理した後、凝固剤および凝集剤を加える場合、その凝固剤および凝集剤の溶液における、凝固剤および凝集剤の有効濃度範囲があることが観察されている。驚くべきことに、市販の凝固剤および凝集剤は、本方法で効果的に使用される濃度よりも著しく高い濃度で市販されていることが分かった。例えば、自動車用の鉛を含む不凍液/冷却剤を、有効量の硝酸および硝酸アルミニウムで処理した後、凝固剤としてカルゴン2466および凝集剤としてカルゴン7736で処理する場合、それらの市販の凝固剤および凝集剤を、水または他の好適な溶剤を加えることにより、その本来の市販濃度から希釈するのが有利である。例えば、本発明に使用するには、100部(重量部または体積部)の凝固剤カルゴン2466または凝集剤カルゴン7736を水と混合して40,000部の凝固剤または凝集剤溶液を形成するのが好ましい。上記の水で希釈することにより、水混合物中の凝固剤または凝集剤の有効濃度が得られ、その際、凝固剤または凝集剤の濃度は、その凝固剤または凝集剤の市販濃度の0.25%~5.0%になる。希釈した凝固剤または凝集剤を使用して得られる有利な効果および凝固剤および凝集剤の濃度と不凍液/冷却剤との有利な相関関係に関する正確な理由は十分には分かっていないが、最初に配合されたエチレングリコール系不凍液/冷却剤を内燃機関の冷却機構内で使用すること、および大量の液体を混合する際の特有の難しさにより引き起こされる凝固剤または凝集剤の局所的な濃度から得られる独特な化学的環境に関係している可能性がある。自動車の冷却機構から取り出した不凍液/冷却剤中に存在することが観察されている重金属の範囲に基づいて上に述べた様に、濃度における実際の相関関係が凝固剤および凝集剤の有効濃度をもたらすと考えられる。

【0039】不凍液/冷却剤は、pH調節剤および沈殿剤で処理し、別の実施形態では上記の様に凝固剤および凝集剤で処理した後、固体相(沈殿物)および液体相を形成する。沈殿物は、機械的なフィルターにより除去される。その上、沈殿物の一部は処理した不凍液/冷却剤の

表面存在するので、処理した不凍液／冷却剤を適当に攪拌することにより、処理した不凍液／冷却剤の上部から沈殿物をすくい取ることができる。さらに、混合タンク内の不凍液／冷却剤の表面上に廃不凍液／冷却剤の再循環流を導入する方が、混合タンク内の不凍液／冷却剤の表面下に廃不凍液／冷却剤の再循環流を導入する場合に形成される沈殿物の形と比較して、表面からすくい取るのに好適な沈殿物を形成するのに有利であることが分かった。したがって、混合タンク内の廃不凍液／冷却剤を、不凍液／冷却剤の表面下から、その表面から十分高い位置に再循環させ、再循環される不凍液／冷却剤を空気にさらしてある程度空気と接触させるのが、沈殿物をすくい取り易い形状にするのに効果的である。この再循環は、pH調節剤および沈殿剤を添加する前に開始するのが好ましい。処理した不凍液／冷却剤の表面から沈殿物をすくい取る工程は、濾過により除去する沈殿物の量が少なくなるので有利である。濾過により除去する沈殿物の量が減少すると、処理工程を実行できる速度が増加し、濾過手段の寿命が長くなり、濾過手段を交換する回数が少なくなる。濾過手段により除去される有効粒子径は、一部、1回の、または複数回の濾過工程を採用するかによって異なる。1回濾過工程を使用する場合、濾過手段は、粒径が約50ミクロンを超える粒子を除去するのが好ましいが、1回だけの濾過工程は使用されない。この最初の濾過が連続濾過手段の最初の濾過手段である場合、この最初の濾過手段は粒径が約100ミクロンを超える粒子を除去するのが好ましい。一実施形態では、少なくとも3つの濾過工程を使用し、その際、最初の濾過手段が約100ミクロンを超える粒子を除去し、第二の濾過手段が約40ミクロンを超える粒子を除去し、第三の濾過手段が約5ミクロンを超える粒子を除去するのが有利であることが分かった。第四のフィルターを使用することができるが、その場合、その様な第四の濾過手段は約0.2ミクロンより大きい、好ましくは約0.1μより大きい粒子を除去するのが最適である。上記の有効濾過径を有する機械的濾過手段は先行技術で良く知られている。ここに記載する様に、所望により、有機分離フィルターを上記の機械的フィルターと併用することができる。

【0040】別の実施形態では、処理し、濾過した廃不凍液／冷却剤を、オイル、アルデヒドおよび有機酸などの有機化合物を除去するための活性フィルターに通す。その様な活性フィルターの代表例は、バーキン ハニフィン コーポレーションーコマーシャル フィルターズ グループからフルフロ#の商品名で販売されている各種活性炭フィルター、またはベンフィールド リキッド トリートメントから販売されているNo. 2アンタサイトフィルターである。フルフロ#フィルターは活性炭表面を備えたハニカムフィルター構造が特徴で、ベンフィールドフィルターはゆるく充填したカーボンフィルター

10

20

30

40

50

である。活性炭フィルターは有機分離手段として作用し、廃不凍液／冷却剤を形成する多価アルコール／水混合物から有機化合物を除去するのに効果的である。

【0041】約5ミクロンより大きい物質、より好ましくは約0.2ミクロンより大きい物質を除去するには、(上記の有機分離手段の前または後に)廃不凍液／冷却剤に2つ以上の濾過手段を備えるのが有利である。一つ以上の追加の機械的濾過工程を第一の濾過手段と併用するのが、大量の有機および無機化合物および大小の粒状固体を分離するのに最も有利であることが分かった。

【0042】さらに、一連の、径が徐々に小さくなるフィルターを備えることにより、小細孔径フィルターが大きな粒子で詰まる可能性が効果的に排除される。一実施形態では、第一の濾過手段が約100ミクロンを超える物質を除去し、第二の濾過手段が約40ミクロンを超える物質を除去し、第三の濾過手段が約5ミクロンを超える物質を除去し、第四の濾過手段が約0.2ミクロンを超える物質を除去する。

【0043】本方法の別の実施形態では、廃不凍液／冷却剤中に存在する可溶化された物質を除去するために、少なくとも一つのイオン交換樹脂による処理を行うことができる。本方法の最初のpH調節により、一つ以上の重金属が可溶化して陽イオンおよび／または陰イオンを形成する可能性がある。pH約4.0～約7.5への調節は、その様な重金属の可溶化された陽イオン系および／または陰イオン系物質、特に可溶化された鉛系物質の形成を最小に抑える様に選択する。pH調節剤、沈殿剤、凝固剤および凝集剤を加えた後、その様な可溶化された陽イオン系物質(2ppmの最低測定限界未満)、例えば可溶化された鉛は存在しないことが観察されているが、本質的に可溶化された重金属がまったく存在しない様にするために、濾過した廃不凍液／冷却剤を陽イオンおよび／または陰イオン交換樹脂で処理するのが有利であると考えられる。また、その様なイオン交換体は、約2.0ミクロンより大きな径を有する物質を効果的に除去する濾過手段として作用することも分かっている。さらに、可溶化された物質の中には0.005より大きな細孔径を有する濾過手段を通過し、可溶化された物質として止まるものがあるので、イオン交換材料を使用してその様な物質を物理的以外の方法で選択的に除去するのが有利である。

【0044】廃不凍液／冷却剤を取扱い易く、廃棄し易くするために、可溶化された重金属はすべて除去するのが有利である。そこで、濾過した廃不凍液／冷却剤を、可溶化された重金属陽イオンまたは陰イオンの除去に効果的な陽イオン交換および／または陰イオン交換樹脂で処理するとよい。可溶化された重金属陽イオンの除去に効果的な陽イオン交換樹脂には、ローム アンド ハースD P-1、ロームアンド ハースアンバーライト<sup>®</sup> I R C-718、デュオライト<sup>®</sup> C-464、ピュロライ

ト<sup>®</sup> C-106 およびイオニック<sup>®</sup> CNN の様な良く知られた陽イオン交換樹脂がある。ローム アンド ハースアンバーライト<sup>®</sup> I R C-718 は、可溶化された鉛の除去効果およびその価格から好ましい。アンバーライト<sup>®</sup> I R C-718 は、約4.0～約7.5 のpH範囲でアルカリ金属またはアルカリ土類金属よりも重金属陽イオンに対して高い親和力を有するキレート化陽イオン交換樹脂であり、ダウ ケミカル社の S B R 樹脂、スチレンジビニルベンゼン材料から形成されており、ローム

アンド ハースから市販されている。ここで使用できる陰イオン交換樹脂には、ローム アンド ハースアンバーライト<sup>®</sup> I R A 400、ピュロライト<sup>®</sup> A-600、イオニック<sup>®</sup> A S B-1 およびデュオライト<sup>®</sup> A-109 がある。処理した不凍液／冷却剤中には硝酸塩の様な陰イオンが高濃度で存在するので、陰イオン交換樹脂の使用が常に有利であるとは限らない。それでも、例えば陰イオン交換樹脂が一つ以上の陰イオン系物質を選別できる様な、陰イオン交換樹脂を使用するのが有利である場合もある。さらに、陽イオンおよび陰イオンの両方の交換特性を有するイオン交換樹脂があることも良く知られており、その様な二重交換樹脂もここで使用できる。例えば、ここに含める米国特許第4,908,137号の非交換媒体は、重金属イオンの除去に効果的な、新規な非交換媒体であると考えられる。

【0045】廃不凍液／冷却剤にpH調節剤、沈殿剤、凝固剤および凝集剤を添加して不溶性の重金属化合物を沈殿させ、好適な機械的濾過を行った後に、陽イオンおよび／または陰イオン交換樹脂による処理（イオン交換）を行うことができる。大きな粒状物質の存在は、ほとんどのイオン交換材料の目詰まりを起こす傾向があるので、機械的濾過工程により約5ミクロンより大きな粒子を除去してからイオン交換工程を行うのが好ましい。

【0046】「濾過手段」とは、物質（有機物質および無機物質の両方を含む）を大きさにより物理的に分離するための、先行技術でこれまで知られている各種の濾過装置を意味する。本発明で使用するのに好適な濾過装置は市販されている。例えば、100ミクロン以上の最初の濾過手段は、ここに含める、3M販売パンフレット70-0701-3209-0 (201) i i i 1989に記載されている様な、ポリプロピレンおよびステンレス鋼から形成された3Mブランド液体フィルターバッグでよい。約40ミクロン以上の分離能力を有する第二の濾過手段は、ここに含める、3M販売パンフレット70-0702-2790-8 (201.5) 11に記載されている様な、ひだを付けたポリプロピレンからなる3Mブランド液体カートリッジフィルターでよい。

【0047】一実施形態では、陽イオン交換樹脂による処理の一部または全部を陰イオン交換樹脂による処理で置き換えることができる。場合により、重金属は存在しても、陰イオン系物質に変換してもよい。場合により、

重金属を陰イオン系物質として除去するのが、陽イオン系物質として除去するよりも効果的であるので、廃不凍液／冷却剤を処理して重金属の陰イオン系物質を形成するのが有利である場合がある。廃不凍液／冷却剤を自動車の冷却機構に使用するための作動不凍液／冷却剤に再処理するには、その廃不凍液／冷却剤の保存アルカリ度を高くするのが望ましいので、その様な陰イオン系物質を形成するのが有利な場合がある。

【0048】本発明の様々な実施形態から得られる最終組成物は、一つ以上の重金属成分の濃度が低く、一般的に約5～約9.5重量%の多価アルコール、好ましくはエチレングリコールを含み、約5 ppm 未満の、一般的に約2 ppm 未満の可溶性鉛を含むのが特徴である。これらの水性多価アルコール組成物は、不凍液／冷却剤組成物の製造にこれまで使用されている腐食防止剤を加えることにより、作動不凍液／冷却剤の製造に、あるいは多価アルコールの他の一般的な用途に使用することができる。

【0049】不凍液／冷却剤に使用する場合、その様な腐食防止剤は、廃不凍液／冷却剤中に存在する、本方法により除去されなかった腐食防止剤組成物の残留濃度と相関関係にある有効量で使用する。例えば、沈殿、有機物質分離および機械的濾過の各工程は、可溶化されたシリカおよび硝酸塩を完全に除去するには効果的でないことがあるので、本方法から得られる組成物にはそれらの物質が存在することがある。処理した廃不凍液／冷却剤の化学分析により、効果的な作動不凍液／冷却剤を形成するためには、処理した水性不凍液／冷却剤に加えるべき腐食防止剤の有効量を求める基準が得られる。作動不凍液の形成には、望ましい凝固点を有する溶液を得るために、エチレングリコールまたは新しい不凍液の追加、または水の除去を必要とする場合がある。水性エチレングリコールから水を除去するには、蒸留、抽出または他の公知の分離手段を使用する。

【0050】米国特許出願第07/564,262の循環方法の様々な工程は、不凍液／冷却剤が液体状態にある、好ましくは約18°C～約45°Cの効果的な温度で、効果的な圧力、好ましくは約0.9気圧～約1.1気圧で行うが、他の温度または圧力が工程を促進することもある。

【0051】pH調節剤、沈殿剤凝固剤および凝集剤の添加により形成された沈殿物をせん断力の高い機械的ポンプに通すのは好ましくないことが分かっている。これは、せん断力の高い機械的ポンプは、機械的せん断により、より小さな粒子を形成する傾向があり、大型のフィルターで粒子を除去するのがより困難になるためである。したがって、ポンプ手段は最初の濾過工程の後に置き、最初の濾過手段の後に吸引作用を与えるか、あるいはダイアフラムポンプまたは他の低せん断型ポンプを最初の濾過手段の前に置くのが好ましい。高せん断ポンプの代表例は、MOYNO<sup>®</sup> SPポンプ（ロビン&ワイヤ

社から市販) であり、低せん断ポンプの代表例は、ツイン ダイアフラム ポンプ (AROコーポレーションから市販) である。また、pH調節剤、沈殿剤、凝集剤および凝固剤を加える容器内の不凍液／冷却剤の表面から沈殿物をすくい取ることにより、高せん断ポンプに伴う問題を著しく低減するのに十分な沈殿物を除去できることも分かっている。

【0052】米国特許出願第07/564, 262号の循環方法は、バッチ方式でも連続方式でも実行できる。バッチ方式で行う場合、ある一定量の廃不凍液／冷却剤を容器内に入れて本方法を実行する。pH調節剤および沈殿剤を加え、次いで凝固剤および凝集剤を加えることにより、沈殿が形成される。次いで、容器の内容物を最初の濾過手段により濾過し、液相から沈殿物を除去する。この最初の濾過工程では、機械的な摩耗により形成される粒子径の小さい部分を最小に抑えるために、沈殿物に対する機械的作用は最小に抑えるのが有利であることが分かった。その様な機械的摩耗は、すべての原料を加えた後、手動で約5分間混合し、この間に混合物の表面から沈殿物をすくい取ることにより、最小に抑えることができる。次いで、pH調節した組成物を、一つ以上の濾過手段、有機物質分離手段、追加の濾過手段およびイオン交換手段を順次通過させることができる。

【0053】この処理した不凍液／冷却剤は、それ以上処理せずに作動不凍液／冷却剤の成分として使用するのに適している、あるいは蒸留により水および／または有機成分を除去し、多価アルコール含有量が高い溶液を得ることができる。あるいは、本方法は、上記のバッチ方式で使用する工程に基づいて連続方式で実行するのにも十分に適している。

【0054】米国特許出願第07/564, 262号の循環方法は、処理した不凍液／冷却剤に防止剤および他の好適な薬品を加えた後、それを内燃機関の冷却機構に戻す、不凍液／冷却剤交換方法における連続循環方法としても使用できる。処理した不凍液／冷却剤をエンジンの冷却機構に再導入する方法は、ここに参考として含める米国特許第4, 149, 574, R.E. 31, 274, 4, 791, 890および4, 792, 403号に記載されている。例えば、米国特許第4, 793, 403号では、取り出した冷却剤を処理するための第二の手段(段落3の11行～段落3の28行参照)を本方法で置き換えることができる。一実施形態では、本方法は、ここに参考として含める1988年5月31日提出の、「洗い流しおよび充填方法および装置」と題する、審査中の米国特許出願第200, 347号の方法における中間処理工程として使用できる。

【0055】I.I. 「エンジン冷却剤を循環するための方法および装置」と題する米国特許第4, 946, 595号に記載される様な循環方法は、本発明により再腐食\*

\*防止化するための循環された使用済み不凍液／冷却剤を得ることができる循環方法として使用することができる。

【0056】幾つかの異なった循環方法が先行技術で開発され、市販されている。これらの循環方法には、1) 限外濾過、2) 化学的濾過、3) 沈殿、酸化およびイオン化による化学的濾過、4) イオン化による化学的濾過、5) 減圧蒸留、6) イオン交換による濾過、7) 遠心濾過、および8) 逆浸透がある。その様な商業的循環方法に共通している要素は、循環された不凍液／冷却剤が純粋なエチレングリコールとは異なる化学的指紋を有することである。この化学的指紋は、不凍液／冷却剤の使用経歴、すなわちその冷却機構における使用およびその使用の結果その中に含まれる化学成分、および冷却機構で使用された後、その不凍液／冷却剤を処理するに使用された循環方法に由来する。

【0057】再腐食防止化剤パッケージおよび再腐食防止された、循環不凍液／冷却剤の製造方法

下記の「再腐食防止化剤パッケージ」が、本発明により、幾つかの異なった循環方法から得た、循環された使用済み不凍液／冷却剤に加えた場合(添加剤パッケージ#1は添加剤パッケージ#2の前に)、自動車の冷却機構の金属部品を腐食から保護するのに効果的である(以下に説明する様に、ASTM試験方法D-1384-87およびD-4340-89に合格)ことが分かった。再腐食防止化剤パッケージ中の各成分の濃度は、有効量の腐食防止剤および緩衝剤を加えることにより、循環された使用済み不凍液／冷却剤の化学的指紋に相関させ、予め選択した腐食防止特性を備えた、自動車冷却機構用(再腐食防止化剤A～E)および大型トラック用(再腐食防止化剤C、DおよびE)の再腐食防止化した、循環された使用済み不凍液／冷却剤を得た。機構が自動車または大型トラックの冷却機構である場合、相関関係を持たせるために考慮すべき代表的な化学的指紋は、緩衝剤(ホウ酸塩、リン酸塩、等)の濃度、エチレングリコール含有量、ケイ酸塩、腐食防止剤(例えばモリブデン酸塩、アゾール、等)、保存アルカリ度およびpHである。循環された使用済み不凍液／冷却剤中のこれらの化学成分の濃度は、最終的な不凍液／冷却剤のための予め選択された有効腐食防止剤濃度(例えばゼネラルモータース処方6043または予め選択された濃度として選択)に相関する再腐食防止化剤パッケージ中の相当する成分に相関させ、次いで評価の際にASTM試験方法D-1384-87およびD-4340-89に合格した。下記の再腐食防止化剤パッケージを、本発明により、括弧内に示す循環された不凍液／冷却剤1ガロン当たりの量で使用した。

【0058】

29

30

## 添加剤パッケージ#2

## 添加剤パッケージ#1

成分	重量%	成分	重量%
水	54.43	ケイ酸ナトリウム等級40	58.041
エチレングリコール中		水酸化ナトリウム50%	11.354
ボラックス20%	15.24	水	30.605
水酸化カリウム45%	18.42		
リン酸75%	5.58		
ナトリウムトリルトリ			
アゾール50%	1.00	(0.5 fl.oz./gal.)	
モリブデン酸ナトリウム			
35%	4.75		
シリコーン	0.58		
		(6 fl.oz./gal.)	

\* 米国特許出願第07/564,262号の方法から得      \*止化。

た循環された使用済み不凍液／冷却剤のための再腐食防\*      【0059】

## 再腐食防止化剤パッケージB\*

添加剤パッケージ#1		添加剤パッケージ#2	
成分	重量%	成分	重量%
エチレングリコール	45.0000	エチレングリコール	26.6342
水	26.2331	水	36.2484
水酸化ナトリウム50%	13.3155	エチレングリコール中	
		ボラックス20%	22.9573
ナトリウムメルカプト		モリブデン酸ナトリウム	
ベンゾチアゾール50%	9.3704	35%	8.6895
シリコーン	0.9938	ナトリウムトリルトリ	
ケイ酸ナトリウム		アゾール50%	2.4026
(等級40)	4.9323	リン酸75%	3.0340
あわ止め剤	0.1139	ウラニン染料40%	0.0340
アリザリン染料	0.0510	(4 fl.oz./gal.)	
		(4 fl.oz./gal.)	

\* 自動車冷却機構用ゼネラルモータース処方6043に      ※浸透)に添加する。

類似の最終不凍液／冷却剤を得るための、循環工程(逆※      【0060】

## 再腐食防止化剤パッケージC\*

添加剤パッケージ#1		添加剤パッケージ#2	
成分	重量%	成分	重量%
エチレングリコール	9.1383	E G中ボラックス20%	99.9660
水	56.7889	ウラニン染料	0.0340
エチレングリコール中			
ボラックス20%	13.5771		
水酸化ナトリウム50%	7.6996		
リン酸75%	3.0340		
ナトリウムトリルトリ			
アゾール	4.2002		
シリコーン	0.3256		
ケイ酸ナトリウム			
(等級40)	1.8895	(6 fl.oz./gal.)	
		(6 fl.oz./gal.)	

\* 大型車冷却機構用ゼネラルモータース処方6038に      ★浸透)に添加する。

類似の最終不凍液／冷却剤を得るための、循環工程(逆★      【0061】

## 再腐食防止化剤パッケージD\*

31

32

添加剤パッケージ#1添加剤パッケージ#2

成分	重量%	成分	重量%
エチレングリコール	28.7986	水	20.7099
水	54.0478	エチレングリコール中	
水酸化ナトリウム50%	12.2767	ボラックス20%	76.5018
ナトリウムトリルトリ		リン酸75%	2.7543
アゾール	2.3986	ウラニン染料	0.0340
シリコーン	0.3880		
ケイ酸ナトリウム	1.9256	(4 fl.oz./gal.)	
あわ止め剤	0.1139		
アリザリン染料	0.0510		
	(4 fl.oz./gal.)		

\* 大型車冷却機構用ゼネラルモータース処方6038に

\* 浸透)に添加する。

類似の最終不凍液/冷却剤を得るための、循環工程(逆\*

【0062】

## 再腐食防止化剤パッケージE\*

添加剤パッケージ#1添加剤パッケージ#2

## 自動車用

## 自動車/大型用

成分	重量%	成分	重量%
エチレングリコール	11.8396	エチレングリコール	28.4081
水	54.8685	水	43.0527
水酸化ナトリウム50%	9.2549	エチレングリコール中	
モリブデン酸ナトリウム		ボラックス20%	22.9573
35%	8.6895	ナトリウムトリルトリ	
ナトリウムメルカブト		アゾール50%	2.4000
ベンゾチアゾール50%	9.3704	リン酸75%	3.0340
シリコーン	0.9938	あわ止め剤	0.1139
ケイ酸ナトリウム		ウラニン染料40%	0.0340
(等級40)	4.9323	(4 fl.oz./gal.)	
アリザリン染料	0.0510		
	(4 fl.oz./gal.)		

## 再腐食防止化剤パッケージE\* (続き)

添加剤パッケージ#1

## 大型用

成分	重量%
水	31.7714
エチレングリコール中ボラックス20%	53.5445
水酸化ナトリウム50%	12.3195
シリコーン	0.3880
ケイ酸ナトリウム	1.9256
アリザリン染料	0.0510
	(4 fl.oz./gal.)

\* 添加剤パッケージ#2を量再腐食防止化剤パッケージに共通にして、自動車冷却機構用ゼネラルモータース処方6043に類似の最終不凍液/冷却剤および大型車冷却機構用ゼネラルモータース処方6038に類似の最終不凍液/冷却剤を得るための、商業的工程(逆浸透)に添加する。

【0063】循環された使用済み不凍液/冷却剤の化学的指紋を、再腐食防止化された、循環された不凍液/冷却剤中の化学成分の濃度に相関させることは、最終的な

不凍液/冷却剤の望ましい腐食防止特性を選択することである。一般的に、最終的な不凍液/冷却剤は、内燃機関の選択された冷却機構に対する腐食防止剤の有効濃度を与える様に再腐食防止化する。不凍液/冷却剤の腐食防止を評価する標準を与えるために、不凍液/冷却剤に対する幾つかの試験方法が開発されている。2種類の良く知られた試験方法は、ここに参考として含める、下記のASTM試験方法である。

A S T M試験方法		標題
D-1384-87 <sup>①</sup>		ガラス容器内のエンジン冷却剤に対する腐食試験のための標準試験方法
D-4340-89 <sup>②</sup>		断熱条件下におけるエンジン冷却剤中の鋳造アルミニウム合金の腐食に関する標準試験方法

①: 現在の版は1987年11月27日に承認され、1988年1月に出版された。本来はD-1384-55Tとして出版された。前の版はD-1384-80である。

②: 現在の版は1989年3月31日に承認された。前の版はD-4340-84である。

【0064】本発明の添加剤パッケージ中の化学成分の濃度を、循環された使用済み不凍液/冷却剤の化学的指紋に相関させるための、最終的な再腐食防止化された不凍液/冷却剤の有効腐食防止特性を決定する際、A S T M D-1384-87またはA S T M D-4340-89の性能規準を相関関係の基準として選択することができる。循環された使用済み不凍液/冷却剤は、予め選択された腐食防止効果を与えるのに有効な腐食防止量で最終的な再腐食防止化された、循環された不凍液/冷却剤中に存在するのが望ましい、少なくとも一つの腐食防止剤の有効腐食防止量より少ない腐食防止剤を有するのが特徴である。あるいは、相関関係は、最終製品に対して予め選択された腐食防止特性に基づく予め選択された性能規準を使用して求めることができる。例えば、最終製品の望ましい有効腐食防止特性は、不十分な使用、または最終製品が異なった冷却機構に使用される（例えば、自動車の冷却機構に使用されるか、またはトラックの冷却機構に使用されるかで、異なった冷却機構の構造材料には異なった金属が使用されているので、腐食防止\*30

\*の要件が異なる）か、否かに関する差のために、上記のA S T M試験方法により要求される特性未満として選択することができる。循環された使用済み不凍液/冷却剤中の腐食防止剤の有効量を相関させる際の他の要件は、ゼネラルモータース処方G M 6 0 4 3の様な良く知られた不凍液/冷却剤組成物中の化学成分の望ましい濃度を考慮し、その中に含まれている腐食防止剤の有効量を循環された使用済み不凍液/冷却剤の化学的指紋に相関させることである。

【0065】「廃不凍液/冷却剤の処理方法」と題する上記の部分に記載されている多くの特許から明らかな様に、市販の不凍液/冷却剤の化学的成分はこの分野では良く知られている。未使用エチレングリコール/水混合物のための新規な腐食防止系を提供することは本発明の範囲外である。その代わりに、本発明は、循環された不凍液/冷却剤（内燃機関の冷却機構で使用した後循環された）を使用して冷却機構で再使用するための不凍液/冷却剤を製造することができる方法を提供する。恐らく、本発明を理解するための最も簡単な方法は、異なった循環方法から得られる循環された使用済み不凍液/冷却剤の「化学的指紋」の多様性を理解することであろう。幾つかの商業的循環方法から下記の化学的指紋が得られた。

#### 【0066】

化学成分	商業的方法 <sup>①</sup> , <sup>②</sup>	米国特許出願 第07/564,262号 <sup>②</sup> , <sup>⑤</sup>	F P P F <sup>③</sup>	B G <sup>④</sup> , <sup>⑤</sup>
リン	0	2 6 1	6 9 9	0
ホウ素	1 1 8	1 8 6	2 6 7	0
硝酸塩	8 4 6	3 5 0 0	7 8 0	0
ケイ素	3 7	6 1	1 3 1	1 2
T T Z	1 7 8	1 1 4	4 0 2	0
モリブデン	0	0	0	0

①: 市販の循環方法を使用して行う循環方法。

②: 1990年8月8日提出の米国特許出願第07/564,262号により行う方法。

③: 腐食防止剤または緩衝剤を加えずに、米国特許第4,946,595号により行う方法。

④: B Gプロダクツ社、ウイチタ、カンサスから市販されている循環方法により行う方法（ラジエーター・リポーター、1991年10月、20巻、No. 10、R R 90~111参照）。

⑤: 約38~55重量%の水を含む循環/冷却剤。

【0067】4種類の異なった循環方法から得た循環さ

れた使用済み不凍液/冷却剤に関する上記の化学的指紋から容易に分かる様に、循環された使用済み不凍液/冷却剤の化学的指紋に関して、4つの方法の間で著しい相違がある。本発明以前は、その様な循環された使用済み不凍液/冷却剤の再腐食防止化は特別であり、大型トラック輸送事業で使用するためにあるS C A（補足コード化添加剤）再腐食防止剤パッケージを使用していた。この事実の代表例は、米国特許第4,946,595号の実施例1で使用されている化学添加剤である。その亜硝酸塩を含む化学添加剤およびその化学添加剤の使用濃度は、大型トラック用の再腐食防止化添加剤として使用

される S C A 成分の代表例である。亜硝酸塩を含む腐食防止剤パッケージが自動車冷却機構には現在使用されていないことはこの業界では良く知られている。

【0068】本発明の一実施形態では、例えば A S T M 試験方法 A S T M D-1384-87 および/または A S T M 試験方法 D-4340-89 の腐食防止試験に適合する腐食防止剤の予め選択された有効腐食防止量を得るために、循環された使用済み不凍液/冷却剤中のリン、ホウ素、ケイ素、硝酸塩、トリルトリアゾール (T T Z) およびモリブデンの少なくとも一つの濃度を、再腐食防止化された、循環された使用済み不凍液/冷却剤中のそれらの濃度に相関させる。前に述べた様に、この相関関係は循環された使用済み不凍液/冷却剤の化学的指紋を考慮するが、その際、特定の化学的指紋は使用された特定の循環方法に関係する。有効腐食防止特性を得るための、特定循環方法に関する化学的指紋に対する相関関係は、実施例に記載する。

【0069】一実施形態では、再腐食防止化剤パッケージは、12を超えるpHで塩基で安定化したケイ酸塩（例えばケイ酸ナトリウム）を含む第一成分、および約12未満のpHで安定した腐食防止剤または最終的な再腐食防止化された、循環された不凍液/冷却剤を約12未満のpHで緩衝するための緩衝剤を含む第二成分（約12未満のpHで）の、2つの別個の添加成分として添加される。

#### 【0070】

【実施例】下記の実施例は、本発明に係わる再腐食防止化パッケージ、製造方法および使用方法をさらに説明するが、本発明を制限するものではない。これらの実施例において使用される下記の略号は、次の意味を有する。

重量%： 重量パーセント

E G : エチレングリコール

D E G : ジエチレングリコール

P G : プロピレングリコール

T T Z : トリルトリアゾール

M B T : メルカブトベンゾチアゾール

N O<sub>3</sub> : 硝酸塩

S O<sub>4</sub> : 硫酸塩

F : フッ化物

C l : 塩化物

E D T A : エチレンジアミン四酢酸

T S S : 総浮遊固体 (ppm、0.45ミクロンフィルターによる重量分析)

オイル： 不溶有機相としての重量%オイル

元素はそれらの化学記号で、例えば A 1 はアルミニウム、P b は鉛、等

m l : ミリリットル

N D : 2 ppm 以上で検出されず

ppm : 部/100万

シリコーン：代表的なシリコーンは米国特許第4,725,405号（ここに参考として含める）に記載されて

10

いる。

【0071】下記の実施例は、1990年8月8日提出の米国特許出願第07/564,262号の実施例を含み、この方法および本発明の実施例により得られる循環された使用済み不凍液/冷却剤の特性を確認する。実施例1、2および3は米国特許出願第07/564,262号からその全文を引用している。実施例5～10では、ケイ酸ナトリウムは延期で安定化したケイ酸ナトリウムであり、各「パッケージA」のpHは少なくとも12.0である。ケイ素の値は、米国特許第4,725,405号に示される比で存在するケイ酸塩およびシリコーンからのケイ素を表し、したがって実施例5～10のシリコーンはケイ酸塩によるケイ素値で報告してある。

#### 実施例1

廃不凍液/冷却剤を、商業的な不凍液/冷却剤交換施設で、自動車およびトラックエンジンの冷却機構から得た。この廃不凍液/冷却剤を本発明により、下記の装置で、記載する順に処理した。

(1) 混合タンク、(2) 1/2" ダイアフラムポンプ、(3) 32" バッグフィルター (3M 527A、99.99が20ミクロン)、(4) 12" バッグフィルター (マクマスター カー 5167K56、100ミクロン)

(5) 20" カートリッジフィルター (バルRF400、40ミクロン)、(6) 10" 活性炭 (フィルターフルフロRC10、10ミクロン)、(7) 20" フィルター (3M 323A、2ミクロン)、および(8) 阳イオン交換樹脂 (ローム アンド ハース アンバーライト!IRC-718)。

【0072】5125ガロンの廃不凍液/冷却剤試料を混合タンクに入れ、続いて11.889ガロンの7.0重量%硝酸（残りは水）を加えた。次いで、混合タンクの内容物を機械的ミキサーで20分間混合した。この混合物に110.23ポンドのA1 (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 粉末を加えた。この混合物を6分間混合した。この混合物に200ガロンの0.5重量%凝固剤カルゴン2466および66.7ガロンの0.5重量%凝集剤カルゴン7736を加えた。得られた混合物を8時間混合し、上記の順のフィルターで濾過した。

【0073】表IおよびIIは、本発明の方法により処理する前と処理した後の廃不凍液/冷却剤の分析結果を示す。表Iで、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびプロピレングリコールの分析は標準的な屈折率およびガスクロマトグラフィーにより行い、オイル百分率はガスクロマトグラフィーにより測定し、総浮遊固体は重量分析により測定し、その他の分析はすべて高圧液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析またはイオンクロマトグラフィー (IC) により行った。表IIは、幾つかの金属のICP分析の結果を、それらの可溶および不溶形で、本発明に係わる処理の前後で示す。その上、最

40

初の100ミクロンフィルターバッグにより集めた沈殿物を分析した。表IおよびIIは、廃不凍液/冷却剤から重金属、特に鉛、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、およびオイルを除去する際の、本方法の効果を立証している。表Iは、本方法の一実施形態で、TTZ、BZT、オイル、安息香酸塩、グリコール酸塩および総浮遊固体(TTS)の濃度が処理後に低下したことを見ている。表IIは、アルミニウム、ホウ素、カルシウム、鉄、カリウム、マグネシウム、モリブデン、リン、鉛、ケイ素および亜鉛の可溶形が減少したことを示している。アルミニウム、ホウ素、鉄、マグネシウム、\* 10

\*モリブデン、リン、鉛および亜鉛の不溶形は減少した。  
【0074】本発明に係わる処理の後、不凍液/冷却剤中に可溶または不溶の鉛はICP分析の検出限界(2 ppm)まで存在せず、したがって、現行の、および現在提案されている環境保護局の規則に、非危険性物質として適合することは特に重要である。さらに、沈殿物中の重金属は水により浸出しない形であることも観察されている。その上、沈殿物は様々な有用な金属成分を含んでおり、セメント、コンクリートの成分として再使用できる、あるいは他の金属被覆分野で使用できる。

## 【0075】

表I

分析	化学処理前後の不凍液/冷却剤組成	
	処理前	処理後
pH	8.3	6.39
EG、重量%	53.0	48.1
D EG、重量%	2.0	1.9
PG、重量%	0.33	0.34
TTZ、ppm	908	258
BZT、ppm	114	ND
NO <sub>2</sub> 、ppm	92	115
NO <sub>3</sub> 、ppm	1029	4166
安息香酸塩	3520	2896
オイル、%	0.5	ND
F、ppm	180	1.41
Cl、ppm	137	141
SO <sub>4</sub> 、ppm	290	259
酢酸塩	55	66
グリコール酸塩	820	660
ギ酸塩	199	197
すべての酸、%	0.05	0.04
TSS、ppm	509	19.0

表II<sup>①</sup>, <sup>②</sup>

元素名	化学処理前後の不凍液/冷却剤組成				沈殿物
	可溶形		不溶形		
前	後	前	後		
Al	2.6	ND	6.1	ND	1340
B	434.8	303.6	23.7	3.2	1493
Ca	14.7	ND	6.7	ND	100.1
Fe	2.4	ND	23.6	ND	32.6
K	1206	986.6	ND	ND	789.5
Mg	8.1	ND	3.0	ND	30.6
Mo	48.5	20.5	ND	ND	ND
Na	2811	2308	65.0	30.9	2110
P	646.1	240.8	24.9	ND	95.8
Pb	3.0	ND	10.2	ND	11.5 <sup>③</sup>
Si	66.5	31.4	5.3	ND	15200
Zn	5.6	ND	5.4	ND	5.0

①: 濃度 (ppm)

②: ND は 2 ppm 以上で検出されないことを示す。

③: EP 毒性試験 (抽出可能な鉛) 結果は 0.1 ppm 未満であった。

### 実施例 2

自動車およびトラックエンジンの冷却機構から得た廃不凍液/冷却剤を、本発明により、下記の装置を、記載する順で使用して処理した。

(1) 30ガロンタンク、(2) 1/2" ダイアフラム空気ポンプ、(3) 12" 50ミクロンバッゲィルター (マクマスター カー 5167K56)

(4) 20" 40ミクロンカートリッジ (バルNo. RF 400)、(5) 10" 10ミクロンカーボンフィルター (フルフロNo. RC 10)、(6) 20" 5ミクロンカートリッジフィルター (バルRF 050)、および (7) 1.8リットル陽イオン交換樹脂 (ローム アンド ハース アンバーライトNo. IRC-718)。

【0076】10ガロンの廃不凍液/冷却剤試料を30ガロン混合タンクに入れ、続いて60mlの70重量%硝酸 (残りは水) を加えた。この混合物に0.24ポンドのAl (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O粉末を加えた。この混合物を15分間混合した。この混合物に1135.5mlの0.5重量%凝固剤カルゴン2466および378.5mlの0.5重量%凝集剤カルゴン7736を加えた。得られた混合物を30分間混合し、上記の順のフィルターで濾過した。

【0077】表IIIは、本発明の方法により処理する前\*

\*の廃不凍液/冷却剤の不凍液/冷却剤および金属の分析結果を示す。この分析は ICP (誘導結合プラズマ) 分析により行った。表IVおよびVは、幾つかの金属および化合物の ICP 分析結果を、本発明に係わる処理工程の後の、それらの可溶および不溶形で示す。グラフィー

(IC) により行った。表IVおよびVは、廃不凍液/冷却剤組成物から重金属、特に鉛およびモリブデンを除去する際の、本方法の効果を立証している。表Vは、本方法の一実施形態で、処理後に、カリウム、モリブデン、ホウ素、鉄、リンおよびケイ素の可溶形が減少したことを示している。アルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、ナトリウム、ケイ素、リン、鉛および亜鉛の不溶形は減少した。さらに、表IVは、本方法の、処理された不凍液/冷却剤中のTTZおよび安息香酸塩を除去し、総浮遊固体 (TTS) を減少させる能力を立証している。

【0078】本発明に係わる処理の後、不凍液/冷却剤中に、ICP分析の検出限界 (約 2 ppm 未満) 内で検出可能な鉛が存在しないことは特に重要である。さらに、不凍液/冷却剤を5ミクロンフィルターおよび陽イオン交換樹脂 (有効フィルター径 2.0ミクロン) を通過させているので、最終的な処理した不凍液/冷却剤は、鉛含有量に基づく非危険性物質に関する現行の環境保護局の規則に適合する。さらに、沈殿物中の重金属は水により浸出しない形であることも観察されている。

【0079】

表III

#### A. 化学処理前\* の不凍液/冷却剤の組成

pH	9.42
EG、重量%	32.2
D EG、重量%	1.2
PG、重量%	0.6
C1	25
SO <sub>4</sub>	91
TTZ	262
NO <sub>2</sub>	ND
NO <sub>3</sub>	472
安息香酸塩	652
TSS	650

\* 数値はマイクログラム/ミリリットル単位、ND は 2 ppm 以上で検出されないことを示す。 ※ 【0080】

#### B. 処理前の可溶物質

元素	平均*
Al	ND
B	179.8
Ca	ND
Cu	ND
Fe	11.5

K	334.9
Mg	ND
Mo	9.7
Na	1509.0
P	464.0
Pb	ND
Si	70.7
Sn	ND
Zn	ND

\* 数値はppm 単位、NDは2ppm 以上で検出されないことを示す。

\*

### C. 处理前の不溶物質

元素	平均*
Al	13.6
B	9.9
Ca	10.2
Cu	ND
Fe	80.7
K	ND
Mg	3.5
Mo	ND
Na	47.5
P	24.9
Pb	26.6
Si	10.7
Sn	ND
Zn	7.4

\* 数値はppm 単位、NDは2ppm 以上で検出されないことを示す。

※

表IV

測定項目	50 μm フィルター の後	40 μm フィルター の後	カーボン フィルター の後	5 μm フィルター の後	陽イオン 交換樹脂 の後
重量%EG(GC)	28.3	28.5	28.3	28.5	28.5
重量%EG(RI)	29.9	30.0	29.8	30.0	30.0
pH	6.7	6.8	6.7	6.8	7.9
重量%DEG	1.05	1.02	0.98	0.99	0.96
重量%PG	0.51	0.51	0.51	0.48	0.51
F	76	74	75	76	77
C1	23	23	23	23	25
SO <sub>4</sub>	96	97	98	97	107
TTZ	206	235	90	101	61
NO <sub>3</sub>	3141	3017	2759	3103	3105
安息香酸塩	325	318	250	232	247
TSS/PPM	456	112	68	36	24

表V

	50ミクロンバッグの後		40ミクロンフィルターの後	
	可溶	不溶	可溶	不溶
A1	ND	131.7	ND	11.7

43

44

B	155.8	16.8	161.8	9.7
Ca	ND	6.8	ND	4.0
Cu	ND	ND	ND	ND
Fe	ND	32.2	ND	ND
K	499.5	23.3	513.1	ND
Mg	ND	2.0	ND	ND
Mo	7.7	ND	8.1	ND
Na	1414	73.2	1434	21.6
P	190.9	161.2	194.7	7.8
Pb	ND	ND	ND	ND
Si	34.7	11.8	35.4	12.2
Sn	ND	ND	ND	ND
Zn	ND	3.8	ND	ND

\* \* 【0083】

表V(続き)

元素	カーボン後		5ミクロンフィルター後		陽イオン交換樹脂後	
	可溶	不溶	可溶	不溶	可溶	不溶
Al	ND	21.1	ND	3.2	ND	4.0
B	162.3	10.7	156.3	8.6	147.2	11.6
Ca	2.6	4.0	2.1	2.3	2.2	3.1
Cu	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe	ND	3.1	ND	ND	ND	ND
K	526.7	ND1	509.6	ND	252.3	ND
Mg	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mo	8.7	ND	8.3	ND	ND	ND
Na	1495	27.1	1440	19.2	1962	29.3
P	205.1	18.6	199.0	ND	202.0	ND
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Si	34.8	3.9	33.9	3.0	33.7	6.5
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	ND	ND	ND	ND	ND	ND

## 【0084】実施例3

自動車およびトラックの廃不凍液／冷却剤を交換する事業所から廃不凍液／冷却剤を入手した。廃不凍液／冷却剤の一部に下記の化学処理の一つを行い、処理工程に対するpH調節剤、沈殿剤、凝固剤および凝集剤変化の影響を確認した。各処理の凝固剤はカルゴン2466で、凝集剤はカルゴン7736であった。下記の10種類の異なる化学処理を行い、処理した不凍液／冷却剤試料が500ミリリットルであった以外は、上記の様にして処理および分析を行った。

1：有機酸（酢酸CH<sub>3</sub>COOH、99.7%溶液）で試料のpHを約7.0に調節した。0.75mlの有機酸で処理し、続いて1.3gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを加え、次いで30mlの凝固剤（0.25体積%）溶液を加え、続いて10mlの0.25%凝集剤に溶液を加えた。

2：1.9gのCa(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>Oで試料のpHを約7.0に調節した（pH調節剤、凝固剤および凝集剤は加えずに）。

3：0.75mlの無機酸（70重量%硝酸）で試料のpHを約7.0に調節し、続いて沈殿剤として1.3gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oで処理し、さらに30mlの0.25%凝固剤溶液を加えた。

4：0.75mlの硝酸溶液（70重量%HNO<sub>3</sub>）で試料のpHを約7.0に調節し、続いて沈殿剤として1.3gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを加え、さらに10mlの0.25重量%の凝集剤溶液を加えた。

5：0.75mlの硝酸水溶液（70重量%HNO<sub>3</sub>）で試料のpHを約7.0に調節し、続いて1.3gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを加え、さらに10mlの0.25重量%の凝集剤水溶液を加え、次いで30mlの0.25重量%の凝固剤水溶液を加えた。

6：0.75mlの硝酸水溶液（70重量%HNO<sub>3</sub>）で試料のpHを約7.0に調節し、続いて1.3gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oで処理し、続いて10mlの0.25重量%の凝固剤溶液を加え、次いで30mlの0.25重量%の凝集剤水溶液を加えた。

7：0.75mlの硝酸水溶液（70重量%HNO<sub>3</sub>）で

40

50

試料のpHを約7.0に調節し、続いて1.3gのAl<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを混合し、続いて30mlの0.25重量%の凝固剤溶液を加え、次いで10mlの0.25重量%の凝集剤水溶液を加えた。

8:0.75mlの硝酸水溶液(70%HNO<sub>3</sub>)で試料のpHを約7.0に調節し、続いて1.3gのAl<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを混合し、続いて15mlの0.5重量%の凝固剤溶液を加え、次いで5mlの0.5重量%の凝集剤水溶液を加えた。

9:0.7mlの亜酸水溶液(88%亜酸HCOOH)で試料のpHを約7.0に調節し、続いて1.3gのAl<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを混合し、続いて30mlの25\*

\*重量%の凝固剤水溶液を加え、次いで10mlの0.25重量%の凝集剤水溶液を加えた。

10:試料を30mlの0.25重量%の凝固剤水溶液および10mlの0.25重量%の凝集剤水溶液で処理した(pH調節剤および沈殿剤を含まない比較試料)。

【0085】次いで、上記の試料のそれぞれを25ミクロンフィルターを通して濾過し、最終的な処理をした不凍液/冷却剤を分析した。分析の結果を表VIに示す。表VIは、pHを約4.0~約7.5に調節すること、沈殿剤の使用、および幾つかの濃度の凝固剤および凝集剤の使用により得られる驚くべき結果を示している。

【0086】

表VI

比較*	処理番号					
	1	2	3	4	5	
pH	9.1	5.87	7.5	5.54	5.18	5.39
Al, ppm	15.9	ND	ND	ND	ND	ND
B, ppm	146.2	125	147	127	125	125
Ca, ppm	3.2	2.4	33.2	3.0	3.4	2.8
Fe, ppm	24.7	ND	ND	ND	ND	ND
K, ppm	640.0	506	604	483	522	490
Mg, ppm	ND**	ND	ND	ND	ND	ND
Mo, ppm	16.7	12.3	12.8	11.9	12.4	12.1
Na, ppm	1471	1319	1437	1366	1367	1331
P, ppm	444	142	61.9	139	137	140
Pb, ppm	19.7	ND	ND	ND	ND	ND
Si, ppm	109.3	44.7	55.2	44.5	45.9	39.8
Zn, ppm	7.2	ND	ND	ND	ND	ND

\*自動車/トラックの冷却機構から得た時の、処理前の30※\*\*NDは2ppm以上で検出されないことを示す。  
不凍液/冷却剤。

※【0087】

表VI(続き)

	処理番号				
	6	7	8	9	10
pH	5.41	5.55	5.25	5.13	9.1
Al, ppm	ND	ND	ND	ND	3
B, ppm	121	127.4	130.6	129.4	128
Ca, ppm	ND	2.8	3.5	ND	ND
Fe, ppm	ND	ND	ND	ND	3.0
K, ppm	487	490.0	506.4	517.0	507.0
Mg, ppm	ND	ND	ND	ND	ND
Mo, ppm	ND	11.8	12.2	ND	13.3
Na, ppm	1350	1295	1365	1426	1210
P, ppm	136	141	147	139	331
Pb, ppm	ND	ND	ND	ND	2.8
Si, ppm	ND	40.7	40.6	ND	42.0
Zn, ppm	ND	ND	ND	ND	ND

表VIの結果は、pHを調節し、沈殿剤を使用し(例えば処理番号6および9)、続いて凝固剤および凝集剤を加える方が、凝固剤および凝集剤だけを使用する(例えば処理番号10)、または沈殿剤としてCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oだけを使用する(処理番号2)場合よりも効果的であることを立証している。本発明の方法を使用する

50 理番号10)、または沈殿剤としてCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oだけを使用する(処理番号2)場合よりも効果的であることを立証している。本発明の方法を使用する

と（処理番号6および9の様に）、処理番号6および9で処理した溶液は、鉄、モリブデン、ケイ素および亜鉛の濃度が検出限界（2 ppm）未満に下がることが分かる。さらに、処理6および9とも検出可能な可溶化した鉛を除去したのに対し、処理番号10（凝固剤および凝集剤を加えただけ）で処理した製品は、2.8 ppmのPb、3.0 ppmのFe、3.0 ppmのAlおよび13.3 ppmのMoを含んでいた。

#### 【0088】実施例4

表VIIに示す組成を有するプロピレングリコール系不凍液／冷却剤を使用して実施例3（処理番号7）の方法を実行した。このプロピレングリコール系不凍液／冷却剤は、この実施例で使用する「元の使用済み不凍液／冷却\*

10 \*剤」を与えるために自動車の冷却機構で不凍液／冷却剤として使用されていた。pH調節剤（HNO<sub>3</sub>）、沈殿剤（Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O）、凝固剤（カルゴン2466）および凝集剤（カルゴン7736）による処理を実施例3と同様に行い、下記の表VIIに示す様な処理したプロピレングリコール系不凍液／冷却剤を得た。表VIIに示す様に、本方法は、元の使用済み不凍液／冷却剤からある量のカリウム、リンおよび総浮遊固体を除去するのに効果的であった。元の使用済み不凍液／冷却剤は約2 ppmを超える検出水準で、幾つかの金属を含んでいなかったので、本発明によるこれらの金属の除去は定量的に評価できなかった。

#### 【0089】

表VII

試験	不凍液／冷却剤の特性	
	元の使用済み不凍液／冷却剤	処理後
pH	8.2	6.1
PG、%	52.5	49.8
TTZ	28	26.0
安息香酸塩	ND	ND
NO <sub>3</sub>	803	3700
SO <sub>4</sub>	171	152
F	80	66
Cl	50	50
TSS	238	14
Al, ppm	ND	ND
B, ppm	367.1	307.4
Ca, ppm	ND	ND
Cu	ND	ND
Fe, ppm	ND	ND
K, ppm	94	59.5
Mg, ppm	ND	ND
Mo, ppm	ND	ND
Na, ppm	2083	1759
P, ppm	749.8	285.4
Pb, ppm	ND	ND
Si, ppm	57	48.8
Zn, ppm	ND	ND

#### 【0090】実施例5

本発明に係わる再腐食防止化した、使用済み不凍液／冷却剤（AC）を商業的循環工程から得た循環された不凍液／冷却剤から調製する。循環された不凍液／冷却剤の化学的指紋ならびに最終的な再腐食防止化された不凍液／冷却剤中の化学成分の最終濃度を記載する。さらに、最終的な不凍液／冷却剤を達成するために使用した2つの添加剤中の化学成分濃度（循環された不凍液／冷却剤※

40 \* 1米国ガロン（128 oz.）あたり各添加剤4 oz.の添加に基づく）を2つの添加剤パッケージ（AおよびB）として記載し、循環された不凍液／冷却剤に添加剤パッケージAを加えた後、添加剤パッケージBを加える。リンはリン酸塩を、ホウ素はホウ酸塩を、ケイ素はケイ酸塩およびシリコーンを表すものとする。各パッケージ内の化学成分は次のとおりである。

#### パッケージA

エチレングリコール（EG）  
水  
NaOH

#### パッケージB

エチレングリコール（EG）  
水  
TTZ

49

50

M B T	ボラックス、EG中20%
モリブデン酸ナトリウム	リン酸
シリコーン	あわ止め剤
ケイ酸Na	染料
染料	

本発明に係わる相関関係は下記のとおりである。 \* \* 【0091】

	循環AC (ppm)	最終AC (ppm)	添加剤 (ppm)
リン	0	782.0	26588
ホウ素	118	295.0	6264
硝酸塩	843	729.0	0
ケイ素	37	227.0	6534
TTZ	178	745.0	19634
あわ止め剤		33.5	1139
染料		15.0	510
染料		10.0	340
水酸化ナトリウム	-	-	-*

\* 水酸化ナトリウムはpHを約9～約10.5に調節するために加える。

## 【0092】実施例6

本発明に係わる再腐食防止化した、使用済み不凍液／冷却剤（AC）を商業的循環工程から得た循環された不凍液／冷却剤から調製する。循環された不凍液／冷却剤の化学的指紋ならびに最終的な再腐食防止化された不凍液／冷却剤中の化学成分の最終濃度を記載する。さらに、最終的な不凍液／冷却剤を達成するために使用した2つ※

## パッケージA

エチレングリコール（EG）
水
NaOH
MBT
モリブデン酸ナトリウム
シリコーン
ケイ酸Na
染料

## パッケージB

エチレングリコール（EG）
水
TTZ
ボラックス、EG中20%
リン酸
あわ止め剤
染料

本発明に係わる相関関係は下記のとおりである。

	循環AC (ppm)	最終AC (ppm)	添加剤 (ppm)
リン	0	828.0	28152
ホウ素	118	186.0	2548
硝酸塩	846	905.0	3698
ケイ素	37	240.0	6976
TTZ	178	542.0	12732
あわ止め剤		33.5	1139
染料		15.0	510
染料		10.0	340
水酸化ナトリウム	-	-	-*

\* 水酸化ナトリウムはpHを約9～約10.5に調節するために加える。

## 【0093】実施例7

本発明に係わる再腐食防止化した、使用済み不凍液／冷却剤（AC）を、1990年8月8日提出野米国特許出願第07/564, 262号の循環方法により得た循環

された不凍液／冷却剤から調製する。循環された不凍液／冷却剤の化学的指紋ならびに最終的な再腐食防止化された不凍液／冷却剤中の化学成分の最終濃度を記載する。さらに、最終的な不凍液／冷却剤を達成するために使用した2つの添加剤中の化学成分濃度（循環された不凍液／冷却剤1米国ガロン（128oz.）あたり各添加\*

パッケージA

エチレングリコール（EG）  
水  
NaOH  
MBT  
モリブデン酸ナトリウム  
シリコーン  
ケイ酸Na  
染料

\*剤4oz.の添加に基づく）を2つの添加剤パッケージ（AおよびB）として記載し、循環された不凍液／冷却剤に添加剤パッケージAを加えた後、添加剤パッケージBを加える。リンはリン酸塩を、ホウ素はホウ酸塩を、ケイ素はケイ酸塩およびシリコーンを表すものとする。各パッケージ内の化学成分は次のとおりである。

パッケージB

エチレングリコール（EG）  
水  
TTZ  
ボラックス、EG中20%  
リン酸  
あわ止め剤  
染料

本発明に係わる相関関係は下記のとおりである。

※※【0094】

	循環AC (ppm)	最終AC (ppm)	添加剤 (ppm)
リン	261	782.0	18236
ホウ素	186	295.0	4078
硝酸塩	3500	729.0	0
ケイ素	61	227.0	5766
TTZ	114	248.0	4784
あわ止め剤		33.5	1139
染料		15.0	510
染料		10.0	340
水酸化ナトリウム	—	—	—*

\* 水酸化ナトリウムはpHを約9～約10.5に調節するために加える。

## 【0095】実施例8

本発明に係わる再腐食防止化した、使用済み不凍液／冷却剤（AC）を、1990年8月8日提出野米国特許出願第07/564,262号の循環方法により得た循環された不凍液／冷却剤から調製する。循環された不凍液／冷却剤の化学的指紋ならびに最終的な再腐食防止化された不凍液／冷却剤中の化学成分の最終濃度を記載す★

パッケージA

エチレングリコール（EG）  
水  
NaOH  
MBT  
モリブデン酸ナトリウム  
シリコーン  
ケイ酸Na  
染料

★る。さらに、最終的な不凍液／冷却剤を達成するために使用した2つの添加剤中の化学成分濃度（循環された不凍液／冷却剤1米国ガロン（128oz.）あたり各添加剤4oz.の添加に基づく）を2つの添加剤パッケージ（AおよびB）として記載し、循環された不凍液／冷却剤に添加剤パッケージAを加えた後、添加剤パッケージBを加える。リンはリン酸塩を、ホウ素はホウ酸塩を、ケイ素はケイ酸塩およびシリコーンを表すものとする。各パッケージ内の化学成分は次のとおりである。

パッケージB

エチレングリコール（EG）  
水  
TTZ  
ボラックス、EG中20%  
リン酸  
あわ止め剤  
染料

本発明に係わる相関関係は下記のとおりである。

☆【0096】

	循環AC (ppm)	最終AC (ppm)	添加剤 (ppm)
リン	261	782.0	18236
ホウ素	186	295.0	4078
硝酸塩	3500	729.0	0

53		54	
ケイ素	61	279.0	7534
T TZ	114	745.0	21682
あわ止め剤		33.5	1139
染料		15.0	510
染料		10.0	340
水酸化ナトリウム	-	-	-*

\* 水酸化ナトリウムはpHを約9～約10.5に調節するために加える。

#### 【0097】実施例9

本発明に係わる再腐食防止化した、使用済み不凍液／冷却剤（A C）を、B G プロダクツ社から市販されている循環方法により得た循環された不凍液／冷却剤から調製する。循環された不凍液／冷却剤の化学的指紋ならびに最終的な再腐食防止化された不凍液／冷却剤中の化学成分の最終濃度を記載する。さらに、最終的な不凍液／冷却\*

##### パッケージA

エチレングリコール（E G）  
水  
NaOH  
MBT  
モリブデン酸ナトリウム  
シリコーン  
ケイ酸Na  
染料

10 \*却剤を達成するために使用した2つの添加剤中の化学成分濃度（循環された不凍液／冷却剤 1米国ガロン（128 oz.）あたり各添加剤 4 oz.の添加に基づく）を2つの添加剤パッケージ（AおよびB）として記載し、循環された不凍液／冷却剤に添加剤パッケージAを加えた後、添加剤パッケージBを加える。リンはリン酸塩を、ホウ素はホウ酸塩を、ケイ素はケイ酸塩およびシリコーンを表すものとする。各パッケージ内の化学成分は次のとおりである。

##### パッケージB

エチレングリコール（E G）  
水  
T TZ  
ボラックス、E G中20%  
リン酸  
あわ止め剤  
染料

本発明に係わる相関関係は下記のとおりである。

#### ※【0098】

	循環A C (ppm)	最終A C (ppm)	添加剤 (ppm)
リン	0	782.0	26588
ホウ素	0	295.0	10030
硝酸塩	0	729.0	24786
ケイ素	12	227.0	7718
T TZ	0	745.0	25330
あわ止め剤		33.5	1139
染料		15.0	510
染料		10.0	340
水酸化ナトリウム	-	-	-*

\* 水酸化ナトリウムはpHを約9～約10.5に調節するために加える。

#### 【0099】実施例10

本発明に係わる再腐食防止化した、使用済み不凍液／冷却剤（A C）を、米国特許第4,946,595号の循環方法により得た循環された不凍液／冷却剤から調製する。循環された不凍液／冷却剤の化学的指紋ならびに最終的な再腐食防止化された不凍液／冷却剤中の化学成分の最終濃度を記載する。さらに、最終的な不凍液／冷却★

★剤を達成するために使用した2つの添加剤中の化学成分濃度（循環された不凍液／冷却剤 1米国ガロン（128 oz.）あたり各添加剤 4 oz.の添加に基づく）を2つの添加剤パッケージ（AおよびB）として記載し、循環された不凍液／冷却剤に添加剤パッケージAを加えた後、添加剤パッケージBを加える。リンはリン酸塩を、ホウ素はホウ酸塩を、ケイ素はケイ酸塩およびシリコーンを表すものとする。各パッケージ内の化学成分は次のとおりである。

##### パッケージA

エチレングリコール（E G）  
水  
NaOH  
MBT

##### パッケージB

エチレングリコール（E G）  
水  
T TZ  
ボラックス、E G中20%

55

56

モリブデン酸ナトリウム	リン酸
シリコーン	あわ止め剤
ケイ酸Na	染料
染料	

本発明に係わる相関関係は下記のとおりである。 \* \* 【 0 1 0 0 】

	循環AC (ppm)	最終AC (ppm)	添加剤 (ppm)
リン	669	828.0	5784
ホウ素	267	186.0	0
硝酸塩	780	905.0	5810
ケイ素	131	542.0	5564
TTZ	402	542.0	5564
あわ止め剤		33.5	1139
染料		15.0	510
染料		10.0	340
水酸化ナトリウム	-	-	-*

\* 水酸化ナトリウムはpHを約9～約10.5に調節する※ ※ために加える。

---

#### フロントページの続き

(72)発明者 アレクセイ、ブイ、ゲルシュン  
 アメリカ合衆国コネチカット州、ダンベリ  
 一、ペンボーグ、ロード、ナンバー、57、  
 136

(72)発明者 スティーブン、エム、ウッドウォード  
 アメリカ合衆国コネチカット州、レイクサイド、ロード、23